N° d'ordre 130 Année 1961

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir
le titre d'INGÉNIEUR-DOCTEUR

par

Philippe LASFARGUES
Ingénieur-Chimiste E. S. C. I. L.
Licencié ès-sciences
Attaché de Recherches au C. N. R. S.

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE D'ALCOOLS δ-ÉTHYLÉNIQUES.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 20 Septembre 1961, devant la Commission d'Examen.

MM. J. COLONGE — Président
J. CHOPIN ... } Membres du Jury
J. DREUX ..... }

LYON
Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42
—
1961

N° d'ordre 130 Année 1961

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir
le titre d'INGÉNIEUR-DOCTEUR

par

Philippe LASFARGUES

Ingénieur-Chimiste E. S. C. I L.
Licencié ès-sciences
Attaché de Recherches au C. N. R. S.

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE D'ALCOOLS δ-ÉTHYLÉNIQUES.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 20 Septembre 1961, devant la Commission d'Examen.

MM. J. COLONGE — Président
J. CHOPIN ... } Membres du Jury
J. DREUX ..... }

LYON
Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1961

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA.

Professeurs Honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, DOEUVRE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA.

Doyen

M. GAUTHIER H.

Assesseur

M. BRACONNIER.

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
DEJARDIN	Physique générale
DOUIN	Botanique
EYRAUD H.	Calcul différentiel et Intégral
COURTY	Chimie-physique
PRETTRE	Chimie Industrielle
KUHNER	Microbiologie et Mycologie
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PÂRIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
FLANDRIN	Géologie appliquée
JANIN	Physique expérimentale
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY J.	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER H.	Géologie
VIRET	Géologie
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Mathématiques
EYRAUD Ch.	Chimie Physique Appliquée
JAFFARD	Méthodes Mathématiques de la Physique
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Botanique

Professeurs sans chaire

MM. BOUTILLIER	Minéralogie
MESNARD	Physique
DREUX	Chimie organique
GRANDMONTAGNE	Physique
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
TEICHNER	Chimie Industrielle
GAUME	Physique
MERLIN	Chimie M.P.C.
PACHECO	Chimie Biologique
PAVANS de CECCATY	Zoologie

Maîtres de Conférences

MM. DEPRAZ	Physique nucléaire
FERON	Mathématiques
PHILBERT	Physique nucléaire
BERSILLON	Physiologie végétale S.P.C.N.
DAVID L.	Géologie
GAUTHIER J.	Chimie
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
PERES	Physiologie
UZAN	Physique S.P.C.N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
Mle MAITROT	Physique
CHANEL	Psychophysiologie
ASCH	Physique
DUFAY M.	Physique
GINET	Zoologie
MAURY	Mathématiques
MICHEL	Minéralogie
Mme ERICSON	Physique générale.

Maîtres de Conférences adjoints

MM. PIERRON	Chimie
LEMONDE	Physique

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

Secrétaire Principal

M. BURNET

A MONSIEUR J. COLONGE

DIRECTEUR
DE L'ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE INDUSTRIELLE DE LYON
PROFESSEUR DE CHIMIE ORGANIQUE
A LA FACULTE DES SCIENCES DE LYON.

Hommage de profonde et respectueuse gratitude.

A LA MEMOIRE DE MA MERE.

A MON PERE.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550007_0013

AVANT - PROPOS

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie organique de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de LYON.

Nous ne saurions l'exposer sans exprimer à notre Maître Monsieur le Professeur J. COLONGE, notre respectueuse et profonde reconnaissance pour la bienveillante sollicitude avec laquelle il a constamment guidé nos recherches.

Qu'il nous soit permis également d'adresser nos vifs remerciements à Monsieur le Professeur J. CHOPIN et à Monsieur le Professeur J. DREUX qui ont bien voulu nous faire l'honneur de faire partie de notre Jury.

Nous prions Monsieur le Directeur général du Centre National de la Recherche Scientifique et Messieurs les Membres de la Commission de Chimie organique de croire à notre profonde reconnaissance pour l'aide matérielle qu'ils nous ont accordée.

Nous n'oublions pas ce que nous devons à Messieurs les Professeurs de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de LYON dont l'enseignement et les conseils nous ont été précieux.

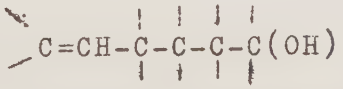
Nous exprimons également notre reconnaissance au personel du Laboratoire de Microanalyse CNRS de la Chaire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de LYON ainsi qu'à Monsieur ROCHE, pour leur amicale et dévouée collaboration.

Que tous nos camarades de Laboratoire enfin trouvent ici l'expression de notre sincère amitié.

INTRODUCTION

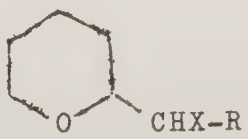
Les alcools éthyléniques acycliques présentent des propriétés bien différentes suivant l'éloignement des deux fonctions, ce qui permet de les classer en grandes familles appelées : alcools α,β,ϖ,δ-éthyléniques.

Les alcools α-éthyléniques ont été les plus étudiés et une large application de la transposition allylique a été faite en synthèse organique. On a montré également chez les alcools β-éthyléniques la possibilité d'atteindre la série hydrofurannique. Les alcools ϖ-éthyléniques ont donné lieu également à un grand nombre de publications portant principalement sur leur préparation et leurs propriétés cyclisantes pour obtenir des dérivés de la série tétrahydrofurannique. Par contre, les alcools δ-éthyléniques caractérisés par l'enchaînement :



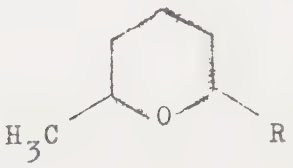
n'ont donné lieu qu'à des travaux fragmentaires.

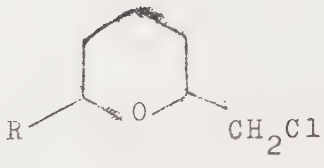
Seul, un mode de préparation a été décrit par FICCINI par action du sodium sur les dérivés du type :



Considérant les propriétés cyclisantes des alcools ϖ-éthyléniques, nous avons pensé atteindre, au départ d'alcools δ-éthyléniques, la série tétrahydropyrannique en nous occupant

essentiellement des dérivés du type :





Nous avons jugé que la fermeture de la chaîne de l'alcool δ-éthylénique serait plus sûre avec des alcools à double liaiso terminale :

$$CH_2=CH-(CH_2)_3-CHOH-R$$

Réciproquement, nous sommes partis de dérivés tétrahyd pyranniques pour revenir à des alcools δ-éthyléniques.

Enfin, nous avons étudié quelques réactions faisant intervenir séparément la fonction alcool et la double liaison.

Notre travail se divisera donc en cinq parties :

1° - Préparation d'alcools δ-éthyléniques à double liaison terminale.

2° - Isomérisation de ces alcools en polyalcoyltétrahydropyrannes.

3° - Passage de ces alcools aux chlorométhylalcoyltétrahydropyrannes.

4° - Obtention d'alcools δ-éthyléniques à partir du dimère de l'acroléine.

5° - Etude de quelques propriétés des alcools δ-éthyléniques.

CHAPITRE PREMIER

: OBTENTION D'ALCOOLS δ-ETHYLENIQUES DU TYPE :

$$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH(R)-COH(R',R'')$$

PREPARATION D'ALCOOLS δ-ETHYLENIQUES

Nous avons limité notre étude aux alcools δ-éthyléniques possédant la double liaison terminale, par rapport au groupement hydroxyle et du type suivant :

Alcools primaires

$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH(R)-CH_2OH$

Deux formes ont été envisagées :

- hexène-5 ol-1 R =-H
- Méthyl-2 hexène-5 ol-1 R =-CH_3

Alcools secondaires

$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH(R)-CHOH-CH_3$

- heptène-6 ol-2 R =-H
- Méthyl-3 heptène-6 ol-2 R =-CH_3

Alcools tertiaires

$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH(R)-COH\ (CH_3)_2$

- Méthyl-2 heptène-6 ol-2 R =-H
- Diméthyl-2,3 heptène-6 ol-2 R =-CH_3

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Les alcools δ-éthyléniques préparés jusqu'à ce jour sont peu nombreux. Les primaires ont été les plus étudiés.

On connaît :

Alcools primaires

Le plus simple : l'hexène-5 ol-1 a été le plus facilement

préparé. RIOBE (1) l'a synthétisé par action du réactif de Grignard dérivé du bromo-5 pentène-1 sur le "trioxyméthylène". La coupure, au moyen du sodium, du chlorométhyl-2 tétrahydropyranne, a conduit CROMBIE (2) à l'hexène-5 ol-1. KOSOLAPOFF (3) et Coll. ont préparé l'hexène-5 ol-1 à partir du biallyle. Enfin, la semi-pyrolyse du diacétate de l'hexanediol-1,6 a permis à COLONGE et REYMERMIER (4) d'atteindre l'acétate de l'hexène-5 ol-1.

On connaît également :

Heptène-5 ol-1	$CH_3-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OH$
Octène-5 ol-1	$CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OH$
Méthyl-7 octène-5 ol-1	$CH_3-CH(CH_3)-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OH$
Méthyl-5 octène-5 ol-1	$CH_3-CH_2-CH=C(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OH$

Tous ces alcools ont été préparés par condensation de magnésiens vinyliques sur le bromo-2 tétrahydropyranne, puis rupture du cycle du composé d'addition β-bromé par le sodium (5) (méthode de FICCINI).

CRISAN (6), par déshydratation de glycols-1,5 a obtenu un mélange d'alcools ϖ- et δ-éthyléniques.

Citons enfin le méthyl-5 hexène-5 ol-1 obtenu par FREY(7) à partir du méthyl-5 hexène-5 oïque.

Alcools secondaires

MALKOMES (8) a réduit l'heptène-6 one-2 en heptène-6 ol par le sodium et l'alcool. DOEUVRE (9), à partir du géraniol, a isolé le méthyl-6 heptène-6 ol-2, également obtenu par FERRIER (10) par réduction de la méthyl-6 heptène-6 one-2.

Alcools tertiaires

On connaît le méthyl-2 phényl-9 nonène-6 ol-2 utilisé dans la synthèse de composés polycycliques (11) et le diméthyl-2,6 heptène-6 ol-2 obtenu par action de l'iodure de méthylmagnésium sur le méthyl-5 hexène-5 oïque (7). Enfin, ELLIOTT (12) et HIBIT (13) ont synthétisé le méthyl-2 heptène-6 ol-2.

PARTIE THEORIQUE

La méthode générale de FICCINI (5) ne pouvait convenir car elle ne donne pas commodément des alcools δ-éthyléniques à double liaison terminale. Les alcools δ-éthyléniques envisagés ont été préparés au départ d'alcools ϑ-éthyléniques, possédant déjà une double liaison du type vinylique, dont nous avons allongé la chaîne hydrocarbonée pour arriver à l'enchaînement de base :

$$CH_2=CH-\underset{\delta}{C}-\underset{\vartheta}{C}-\underset{\beta}{C}-\underset{\alpha}{C}-OH$$

Deux alcools ϑ-éthyléniques ont été utilisés :

- pentène-4 ol-1 $CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_2-OH$
- hexène-5 ol-2 $CH_2=CH-CH_2-CH_2-CHOH-CH_3$

Ces alcools ϑ-éthyléniques ont été transformés en halogènures éthyléniques correspondants dont les dérivés organomagnésiens mixtes ont été condensés avec des aldéhydes et une cétone.

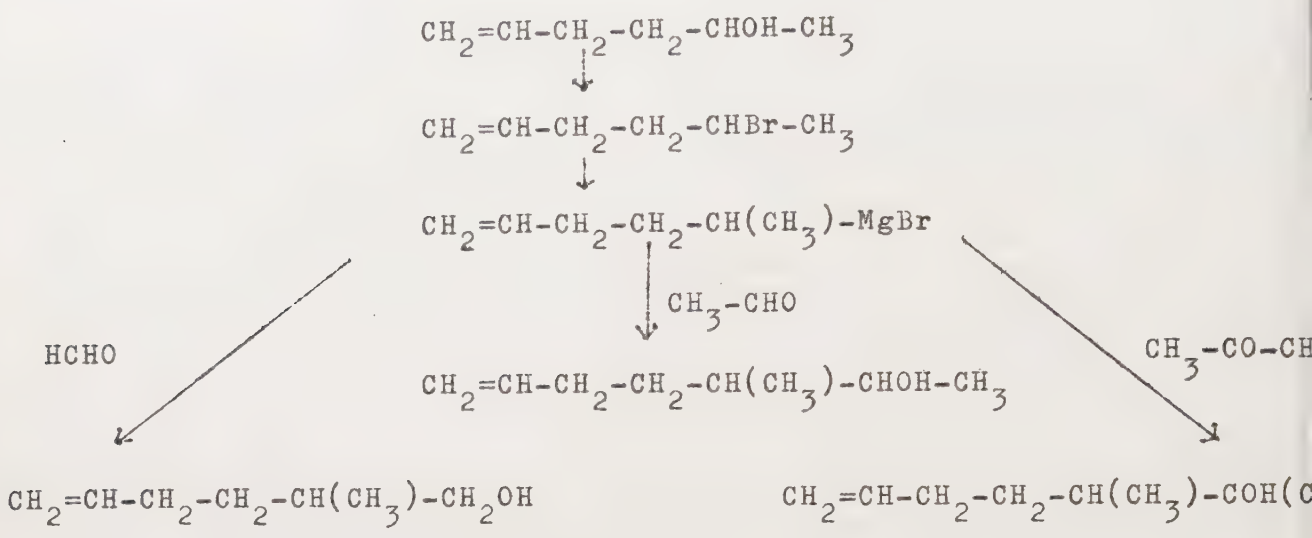
Ainsi, dans le cas de l'heptène-6 ol-2 et du méthyl-2 heptène-6 ol-2 le schéma réactionnel est le suivant :

$$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_2OH$$
$$\downarrow$$
$$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_2Br$$
$$\downarrow$$
$$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_2-MgBr$$

CH_3CHO ↙ ↘ $CH_3-CO-CH_3$

$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CHOH-CH_3$ $\qquad$ $CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_2-COH(CH_3)_2$

Pour le méthyl-2 hexène-5 ol-1, le méthyl-3 heptène-6 ol-2 et le diméthyl-2,3 heptène-6 ol-2, nous avons suivi une voie analogue



Pour l'hexène-5 ol-1, plutôt que de condenser le formaldéhyde avec le magnésien du bromo-5 pentène-1, nous avons choisi une méthode de pyrolyse donnant des rendements plus intéressants. On sait, d'après les travaux de WIBAUT et Van PELT (14) que l'on prépare les alcènes par passage des esters acétiques sur coton de verre chauffés à 450°C. La semi-pyrolyse des diacétates de glycol pouvait donc conduire au monoester éthylénique. Au départ du diacétate de l'hexanediol-1,6, COLONGE et REYMERMIER (4) mirent au point une préparation de l'acétate de l'hexène-5 ol-1.

$$CH_3OCO-(CH_2)_6-OCOCH_3 \rightarrow CH_2=CH-(CH_2)_4-OCOCH_3 + CH_3COOH$$

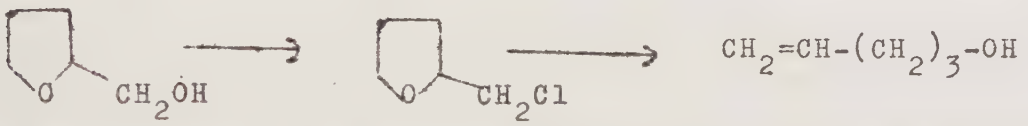
PARTIE EXPERIMENTALE

D'une façon générale, la préparation d'alcools δ-éthyléniques envisagés se fait donc par condensation des dérivés organomagnésiens mixtes provenant du bromo-5 pentène-1 et du bromo-5 hexène-1 sur le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et l'acétone. Nous envisagerons donc d'abord la préparation de ces bromures.

Les deux alcools δ-éthyléniques utilisés au départ étant bien connus, il n'est pas nécessaire d'entrer dans le détail de leur obtention.

Pentène-4 ol-1

Il a été préparé par action du sodium sur le chlorométhyl-2 tétrahydrofuranne suivant la méthode décrite par PAUL (18) et selon le schéma :



Alcool tétrahydrofurfurylique — Chlorométhyl-2 tétrahydrofuranne (15,19) — Pentène-4 ol-1 (16, 17, 20)

Hexène-5 ol-2

Il a été obtenu selon les indications de COLONGE et LAGIER (21), par réduction au moyen du sodium et de l'alcool de l'allylacétone venant de la coupure de l'ester allylacétylacétique.

A - PREPARATION DES MATIERES PREMIERES

1° - Bromo-5 pentène-1

Le bromo-5 pentène-1 est obtenu par action du tribromure de phosphore en présence de pyridine sur le pentène-4 ol-1 suivant les indications de GERSDORFF (22) :

$$3\ CH_2{=}CH{-}(CH_2)_3{-}OH + PBr_3 \xrightarrow{C_5H_5N} 3\ CH_2{=}CH{-}(CH_2)_3{-}Br + P(OH)_3$$

Réactifs -	Tribromure de phosphore	:	100 g
	Pentène-4 ol-1	:	78 g
	Pyridine	:	20 g

Le tribromure de phosphore est additionné en 2 heures mélange d'alcool et de pyridine maintenu sous agitation et à -25° par de la carboglace dans de l'alcool éthylique. Après une nuit d contact, on remplace l'agitateur par un condenseur et distille so léger vide au bain-marie jusqu'à ce qu il ne passe plus de distil Ce dernier est lavé avec une solution de soude diluée et à l'eau, séché sur chlorure de calcium. Le bromure est finalement obtenu p distillation avec un rendement de 65 % de la théorie.

$E_{75} = 56°$; $n_D^{20} = 1,464$; $d_4^{20} = 1,263$.

Il reste un résidu (Rdt 14 %), dont le pourcentage de b correspond à un dibromopentane : $C_5H_{10}Br_2$.

Calc. % : Br 69,5 ; Tr. 68,9

Le bromo-5 pentène-1 avait également été préparé par PA (23), GAUBERT (24), HEYNINGEN (25) et LUKES (26).

2° - Bromo-5 hexène-1

Le principe de cette préparation est identique à celle bromo-5 pentène-1 :

$$3\ CH_2{=}CH{-}(CH_2)_2{-}CHOH{-}CH_3 + PBr_3 \xrightarrow{C_5H_5N} 3\ CH_2{=}CHBr{-}CH_3 + P(OH)_3$$

Nous avons utilisé la méthode générale de NEWMAN et WOT (27).

Réactifs - A	Hexène-5 ol-2	:	50 g
	Pyridine	:	3 g
	Ether anhydre	:	100 ml
B	Tribromure de phosphore	:	47 g
	Ether anhydre	:	100 ml

Le mélange A est ajouté goutte à goutte à B, à températ ambiante. L'éther reflue au bout de 15 minutes et la vitesse de r guide la vitesse d'addition. A la fin de l'addition, on chauffe e

heures à reflux. On hydrolyse sur 100 g de glace pilée et, après même traitement que pour le bromo-5 pentène-1 et avoir chassé l'éther, on recueille le produit par distillation ; $Eb_{40} = 50°$.

Le rendement est de 60 % de la théorie. Le bromo-5 hexène-1 présente les constantes physiques suivantes :

$Eb_{20} = 42°$; $n_D^{25} = 1,4605$; $d_4^{25} = 1,191$.
R.M. Calc. 37,20 ; Tr. 37,40.

Comme pour le bromo-5 pentène-1, on recueille en fin de distillation, un produit dont le pourcentage de brome correspond à un dibromohexane : $C_6H_{12}Br_2$ (Rdt 17 %).

Calc. % Br : 65,5 ; Tr. 64,8

et dont les constantes physiques sont :

$Eb_{12} = 92°$; $n_D^{25} = 1,498$; $d_4^{25} = 1,568$.

Le bromo-5 hexène-1 a été préparé une fois, à notre connaissance, par WOOD (28).

- CONDENSATION DES ORGANOMAGNESIENS MIXTES DES BROMURES PRECEDEMMENT PREPARES AVEC DES ALDEHYDES ET L'ACETONE.

Mode opératoire général

Dans un ballon de 1 litre, muni d'un agitateur mécanique d'un réfrigérant à reflux et d'une boule à brome, on place le magnésium (1/2 atome gramme), recouvert d'un peu d'éther anhydre, on ajoute ml de bromure, la réaction démarre au bout de 10 minutes de chauffage au moyen d'une ampoule électrique. On amène alors la quantité d'éther à 100 ml et additionne goutte à goutte le mélange : 0,5 mole de bromure dilué dans 100 ml d'éther, tout en maintenant le chauffage extérieur de façon à avoir un léger reflux. On maintient encore 1/2 heure à reflux, après la fin de l'addition. Le ballon est refroidi 0° environ par un mélange glace-sel. L'aldéhyde ou la cétone (1/2 mole), dilué dans 100 ml d'éther est ajouté goutte à goutte de façon ne pas dépasser +5°. Il précipite une pâte grise. L'addition terminée, on enlève le bain glacé et chauffe 1/2 heure à reflux. On

hydrolyse enfin sur 200 g de glace pilée et 48 ml d'acide chlorhydrique concentré (d = 1,18) (4 ml par gramme de magnésium). On filtre sur coton de verre et lave avec une solution saturée de bicarbonate de sodium, puis à l'eau saturée de sel jusqu'à pH = 7. On sépare la couche organique et extrait la phase aqueuse avec deux fois 100 ml d'éther. Les extraits éthérés réunis sont séchés sur carbonate de potassium. L'éther chassé, on recueille l'alcool δ-éthylénique obtenu par distillation sous vide.

Esters dinitrobenzoïques

Réactifs - Alcool δ-éthylénique:(1/100 de mole)
Chlorure de dinitro-3,5 benzoyle:(1/100 mole + 10 % d'excè
Pyridine : 1/100 mole

On dissout l'alcool dans la pyridine et ajoute le chlorure de dinitro-3,5 benzoyle. Il se produit un échanffement vigoureux. On abandonne quelques heures au réfrigérateur. On lave successivement avec de la soude et de l'acide chlorhydrique dilués, puis à l'eau ; on recristallise dans l'alcool.

Esters acétiques

On chauffe à reflux 1/10 mole d'alcool δ-éthylénique avec 1/10 mole plus un excès de 10 % d'anhydride acétique en présence de 0,5 g d'acétate de potassium fondu. Après décomposition de l'excès d'anhydride acétique par l'eau, on neutralise, décante, sèche sur chlorure de calcium et distille. Le rendement est de 90 % de la théorie.

Allophanates

Obtenus par la méthode de BEHAL (29).

RESULTATS

1°- Condensation du magnésien du bromo-5 pentène-1 avec l'éthanal

$CH_2=CH-(CH_2)_2-CH_2-MgBr + CH_3CHO \xrightarrow[H^+,H_2O]{} CH_2=CH-(CH_2)_3-CHOH-CH_3 + BrMgOH$

Réactifs - Bromo-5 pentène-1 : 75 g
Magnésium : 12 g
Acétaldéhyde : 22 g
Ether anhydre : 300 ml

L'acétaldéhyde est obtenu au moment de l'emploi en distillant du paraldéhyde sur quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.

Heptène-6 ol-2 $C_7H_{14}O$

Liquide odorant ; $Eb_{12} = 61°$; $n_D^{21} = 1,437$; $d_4^{21} = 0,847$ R.M. Calc. 35,6 ; Tr. 36,4 ; Rdt 62 %.

Analyse : $C_7H_{14}O$, Calc. % : C 73,63 H 12,36
Tr. 73,73 12,20

Allophanate

Cristaux blancs, F = 147° (eau-alcool 50 %).

Analyse : $C_9H_{16}O_3N_2$, Calc. % : N 14 ; Tr. 13,85

Dinitro-3,5 benzoate

Cristaux blancs, F = 47 ° (alcool).

Analyse : $C_{14}H_{16}O_6N_2$, Calc. % : N 9,09 ; Tr. 9,08.

Acétate

Liquide d'odeur pénétrante ; $Eb_{20} = 76°$; $n_D^{25} = 1,4121$; $d_4^{25} = 0,883$; R.M. Calc. 44,8 ; Tr. 44,8.

I.S. Calc. 359 ; Tr. 356.

2°) Condensation du magnésien du bromo-5 pentène-1 avec l'acétone

$CH_2=CH-(CH_2)_3-MgBr + CH_3-CO-CH_3 \xrightarrow[H^+,H_2O]{} CH_2=CH-(CH_2)_3-COH(CH_3)_2 + BrMgOH$

Réactifs - Bromo-5 pentène-1 : 75 g
Magnésium : 12 g
Acétone : 29 g
Ether anhydre : 300 ml

Méthyl-2 heptène-6 ol-2 $C_8H_{16}O$

Le méthyl-2 heptène-6 ol-2 est obtenu avec un rendement de 73 % de la théorie, liquide d'odeur agréable ; $Eb_{17} = 69°$; $n_D^{20} = 1,4385$; $d_4^{20} = 0,835$; R.M. Calc. 40,17 ; Tr. 40,20.

Analyse : $C_8H_{16}O$, Calc. % : C 74,94 H 12,58
Tr. 74,87 12,55.

3° - Condensation du magnésien du bromo-5 hexène-1 avec le formaldéhy

$$CH_2=CH-(CH_2)_2-CH(MgBr)-CH_3 + CH_2O$$
$$\xrightarrow{H^+,H_2O} CH_2=CH-(CH_2)_2-CH(CH_3)-CH_2OH + BrMgOH$$

L'addition du "trioxyméthylène" en poudre ajouté à la liqueur de bromo-5 hexène-1 magnésium dans l'éther n'a pas donné de résultat, malgré un chauffage de 40 heures à reflux. Par contre, l'envoi de formaldéhyde gazeux dans la liqueur magnésienne maintenue à 0° a permis d'obtenir le méthyl-2 hexène-5 ol-1 avec un rendement de 57 % de la théorie.

Le formaldéhyde gazeux est obtenu par dépolymérisation sous l'action de la chaleur du "trioxyméthylène".

$$(CH_2O)_3 \rightarrow 3\ CH_2O$$

Il est préférable de laisser le tube d'arrivée du formaldéhyde à 1 cm au-dessus du liquide réactionnel maintenu à 0° environ et sous agitation.

Réactifs - Bromo-5 hexène-1 : 82 g
Magnésium : 12 g
Ether anhydre : 200 ml
"Trioxyméthylène" : 20 g

Méthyl-2 hexène-5 ol-1 $C_7H_{14}O$

Le méthyl-2 hexène-5 ol-1 est un liquide odorant ; Eb_{12} = 68° ; n_D^{20} = 1,438 ; d_4^{20} = 0,843 ; R.M. Calc. 35,6 ; Tr. 36,6.

Analyse : $C_7H_{14}O$, Calc. % : C 73,63 H 12,36
Tr. 74,04 12,34.

llophanate - Cristaux blancs, F = 136° (alcool).
Analyse : $C_9H_{16}O_3N_2$, Calc. % : N 13,99 ; Tr. 13,98.

cétate - Liquide d'odeur pénétrante ; Eb_{20} = 76° ; n_D^{25} = 1,425 ; d_4^{25} = 0,875 ; R.M. Calc. 44,8 ; Tr. 45,1. ; I.S. Calc. 359 ; Tr. 348.

° - Condensation du magnésien du bromo-5 hexène-1 avec l'éthanal

éactifs - Bromo-5 hexène-1 : 82 g
Magnésium : 12 g
Ether anhydre : 300 ml
Ethanal : 22 g

$$CH_2=CH-(CH_2)_2-CH(CH_3)-MgBr + CH_3CHO$$

$$\xrightarrow{H^+,\ H_2O} CH_2=CH-(CH_2)_2-CH(CH_3)-CHOH-CH_3 + BrMgOH$$

Comme précédemment, l'éthanal est préparé juste avant 'emploi, par distillation de paraldéhyde en présence de quelques outtes d'acide sulfurique concentré.

Méthyl-3 heptène-6 ol-2 $C_8H_{16}O$

Le méthyl-3 heptène-6 ol-2 est obtenu avec un rendement e 61 % de la théorie. C'est un liquide odorant, Eb_{24} = 78-80° ; ^{25} = 1,439 ; d_4^{25} = 0,850 ; R.M. Calc. 40,17 ; Tr. 39,7.

Analyse : $C_8H_{16}O$; Calc. % : C 74,94 H 12,58
Tr. 75,37 12,48.

Allophanate - Cristaux blancs, F = 108° (alcool).

Analyse : $C_{10}H_{18}O_3N_2$, Calc. % : C 56,05 ; H 8,47 ; N

Tr. 56,29 8,52

5° - Condensation du magnésien du bromo-5 hexène-1 avec l'acétone

$$CH_2=CH-(CH_2)_2-CH(CH_3)-MgBr + CH_3-CO-CH_3$$

$$\xrightarrow{H^+,H_2O} CH_2=CH-(CH_2)_2-CH(CH_3)-COH(CH_3)_2+BrMgOH$$

Réactifs - Bromo-5 hexène-1 : 82 g

Magnésium : 12 g

Acétone : 29 g

Ether anhydre : 300 ml

Le diméthyl-2,3 heptène-6 ol-2 est obtenu avec un rendement de 27 % seulement de la théorie. Au cours de la distillation, nous avons fait deux fractions : une fraction légère passant jusqu'à 100° sous 40 mm (Fraction A) ; une deuxième fraction passant entre 77-80° sous 18 mm. L'alcool tertiaire δ-éthylénique se trouve dans cette dernière fraction.

Diméthyl-2,3 heptène-6 ol-2 $C_9H_{18}O$

Liquide odorant ; Eb_{18} = 79° ; n_D^{25} = 1,441 ; d_4^{25} = 0,842 ; R.M. Calc. 44,82 ; Tr. 44,5.

Analyse : $C_9H_{18}O$, Calc. % : C 76,06 H 12,66

Tr. 76,46 12,56

La fraction A, distillée sur anhydride phosphorique, a donné le diméthyl-2,3 heptadiène-2,6 provenant de la déshydratation du diméthyl-2,3 heptène-6 ol-2.

$$CH_2=CH-(CH_2)_2-CH(CH_3)-COH(CH_3)_2$$

$$\rightarrow H_2O + CH_2=CH-(CH_2)_2-C(CH_3)=C(CH_3)_2$$

Diméthyl-2,3 heptadiène-2,6 C_9H_{16}

Liquide d'odeur désagréable ; Eb_{760} = 121° ; n_D^{20} = 1,432 ; d_4^{20} = 0,708 ; R.M. Calc. 45,1 ; Tr. 45,4.

Analyse : C_9H_{16}, Calc. % : C 87,09 H 12,90

Tr. 86,77 12,85

C - OBTENTION DE L'HEXENE-5 OL-1

(voir thèse de REYMERMIER 4)

Nous avons complété la description de cet alcool par un dérivé cristallisé.

Dinitro-3,5 benzoate - F = 50° (alcool).

Analyse : $C_{13}H_{14}O_6N_2$, Calc. % : N 9,52 ; Tr. 9,53.

D - SPECTROGRAPHIE INFRA-ROUGE DES ALCOOLS δ-ETHYLENIQUES

Cette étude qui nous sera utile dans le chapitre suivant, a été faite sur l'hexène-5 ol-1 et l'heptène-6 ol-2 à l'aide d'un spectrographe PERKIN-ELMER, à double faisceau. Les absorptions caractéristiques des différents groupements sont les suivants :

a) Groupement hydroxyle

3500 à 3300 cm^{-1}

1080 à 1040 cm^{-1} (CH_2OH)

1130 à 1100 cm^{-1} $(CHOH)$

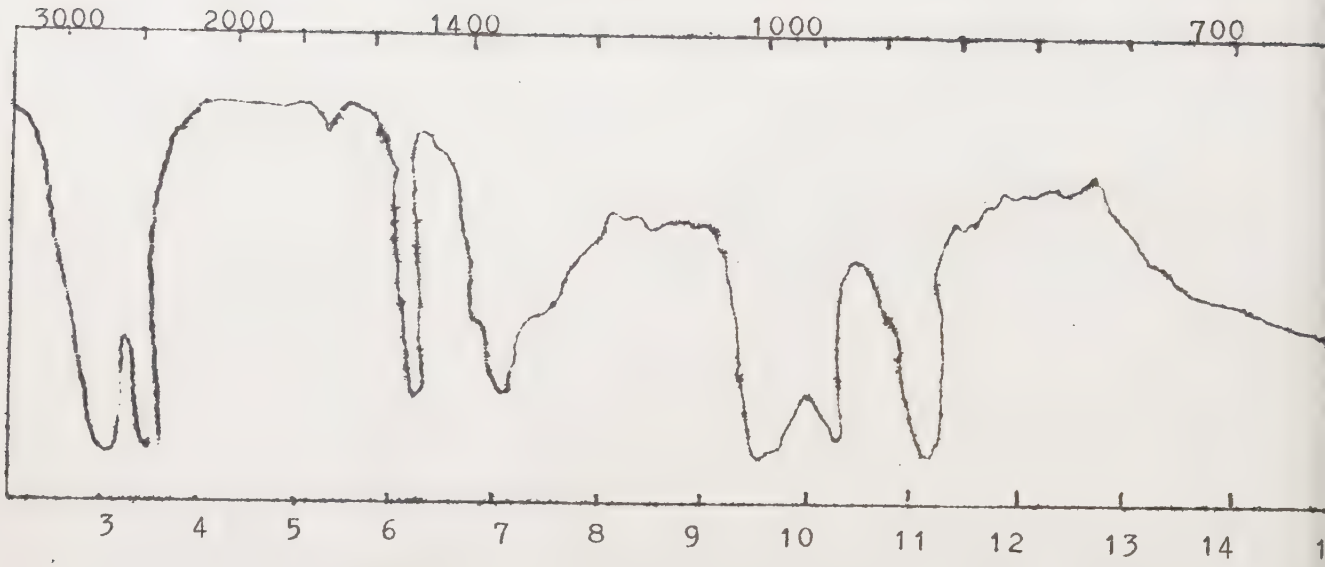
b) Groupement vinylique

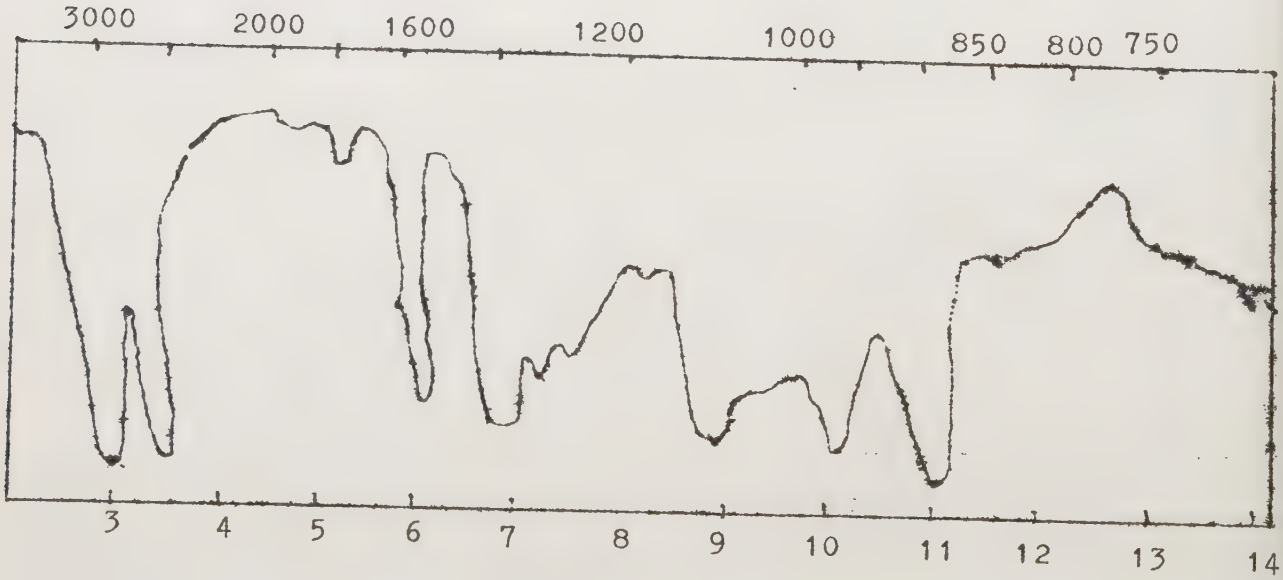
3049 cm^{-1} ; 1848 cm^{-1} ; 1634 cm^{-1} ; 1418 cm^{-1} ; 1000 cm^{-1}, 928 cm^{-1} et de 750 à 650 cm^{-1}.

c) Enchaînement $(CH_2)_4$

1450 cm^{-1}

Hexène-5 ol-1





Heptène-6 ol-2

CHAPITRE II

ISOMERISATION DES ALCOOLS δ-ETHYLENIQUES EN ALCOYLTETRAHYDROPYRANNES

ISOMERISATION DES ALCOOLS δ-ETHYLENIQUES EN POLYALCOYLTETRAHYDROPYRANNES

PARTIE THEORIQUE

On sait depuis WALLACH (30) que les alcools ϖ-éthyléniques rimaires, secondaires et parfois tertiaires s'isomérisent en époxy-s-1,4 ou 1,5 suivant leur structure, la fermeture du cycle s'effec-ant toujours sur le carbone le plus substitué.

Un mécanisme de cette réaction a été donné par RUPE et HLOCHOFF (31) qui isolèrent le glycol intermédiaire se formant au urs de cette transformation.

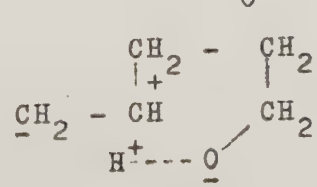
$$(CH_3)_2C{=}CH\text{-}(CH_2)_2\text{-}CHOH\text{-}CH_3 \xrightarrow[H^+]{H_2O} (CH_3)_2C(OH)\text{-}(CH_2)_3\text{-}CHOH\text{-}CH_3$$

$$\xrightarrow[H^+]{-H_2O} (CH_3)_2\underbrace{C\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH}_{O}\text{-}CH_3$$

DOEUVRE (32) réalisa la même opération avec l'acide iod-drique en isolant l'iodhydrine correspondante : $(CH_3)_2CI\text{-}(CH_2)_3\text{-}OH\text{-}CH_3$. PIERRON (33) obtient des résultats analogues avec l'acide lorhydrique concentré ; PAUL et NORMANT (34) avec l'acide sulfu-que concentré cyclisent le pentène-4 ol-1 en méthyl-2 tétrahydro-ranne :

$$CH_2{=}CH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH \xrightarrow{H^+} CH_3\text{-}\underbrace{CH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2}_{O}$$

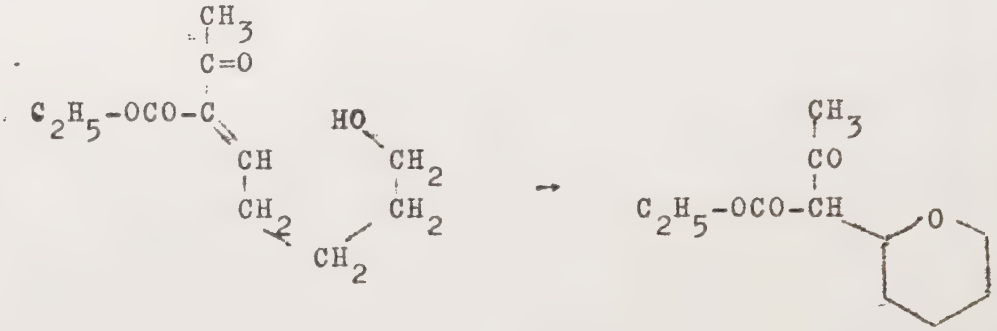
proposant le mécanisme suivant :



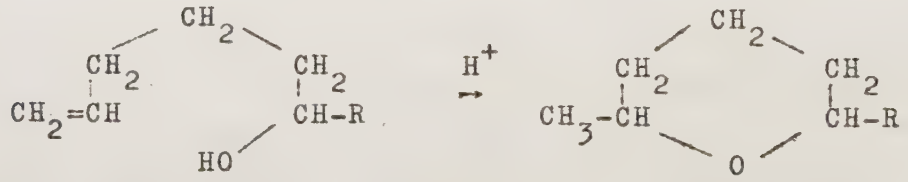
Citons également les travaux de LAGIER (21) qui utilise l'acide orthophosphorique et enfin ceux de VARAGNAT (35)cyclisant des alcools α,ϑ-diéthyléniques en alcoyldihydro-2,3 tétrahydropyran par le sulfate mercurique.

Par contre, l'obtention d'alcoyltétrahydropyrannes au départ d'alcools δ-éthyléniques n'a été que très peu étudiée.

ANLIKER (36) et Coll. envisagent cette isomérisation au cours de la condensation du δ-hydroxyvaleraldéhyde sur l'acétylacét d'éthyle :



En utilisant la méthode de LAGIER (21), c'est à dire par distillation des alcools δ-éthyléniques en présence de 25 % en poid d'acide orthophosphorique à 60°B, nous avons obtenu les polyalcoyl-tétrahydropyrannes isomères et prouvé la structure des produits obtenus :



PARTIE EXPERIMENTALE

- MODE OPERATOIRE GENERAL

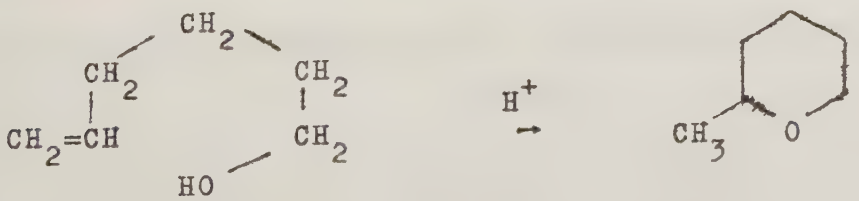
Dans un ballon vigreux de 50 ml, on place 0,1 mole alcool δ-éthylénique à isomériser avec 1,5 ml d'acide orthophosphorique à 60°B. L'acide se disperse dans l'alcool en le rendant plus visqueux et avec un léger échauffement. On chauffe doucement, il distille d'abord un mélange eau-époxyde ; sur la fin de la distillation, la température s'élève et il passe l'époxyde seul. L'opération est arrêtée à l'apparition de fumées blanches tandis que le contenu du ballon brunit. Le distillat est décanté, séché sur carbonate de sodium, puis sur sodium et rectifié.

A partir de l'hexène-5 ol-1, du méthyl-2 hexène-5 ol-1, de l'heptène-6 ol-2 et du méthyl-3 heptène-6 ol-2, nous avons obtenu les époxydes-1,5 suivants :

1°) Méthyl-2 tétrahydropyranne
2°) Diméthyl-2,5 tétrahydropyranne.
3°) Diméthyl-2,6 tétrahydropyranne
4°) Triméthyl-2,3,6 tétrahydropyranne .

RESULTATS

- Isomérisation de l'hexène-5 ol-1 en méthyl-2 tétrahydropyranne

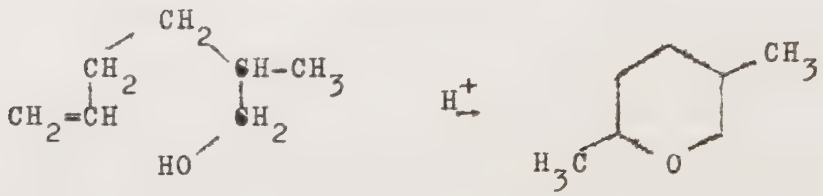


Réactifs - Hexène-5 ol-1 : 10 g
Acide orthophosphorique : 1,5 ml

On recueille 7,2 g de méthyl-2 tétrahydropyranne (Rdt 72 %
Liquide d'odeur menthée, Eb_{750} = 103° ; n_D^{20} = 1,418 ; d_4^{20} = 0,852 ; R.M. Calc. 29,4 ; Tr. 29,5.
Analyse : $C_6H_{12}O$, Calc. % : C 71,95 H 12,08
Tr. 71,79 11,88

Ce produit a déjà été préparé par d'autres voies par RIOBE (37), CRISAN (6), PAUL (38), HANSCHKE (39). Les constantes physique trouvées sont en bon accord avec celles indiquées par PAUL et HANSC

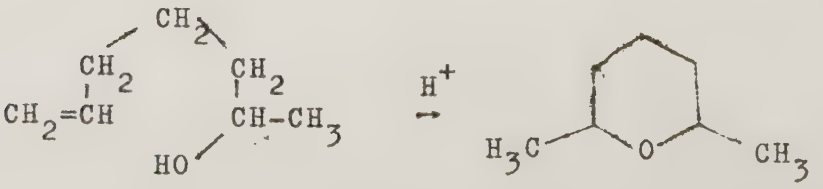
2° - Isomérisation du méthyl-2 hexène-5 ol-1 en diméthyl-2,5 tétrahydropyranne



Réactifs - Méthyl-2 hexène-5 ol-1 : 37 g
Acide orthophosphorique 60°B : 5 ml

On obtient 25 g de diméthyl-2,5 tétrahydropyranne (Rdt 67
Liquide d'odeur menthée ; Eb_{760} = 116° ; n_D^{20} = 1,420 ; d_4^{20} = 0,841 ; R.M. Calc. 33,97 ; Tr. 34,2.
Analyse : $C_7H_{14}O$; Calc. % : C 73,63 H 12,36
Tr. 73,73 12,29

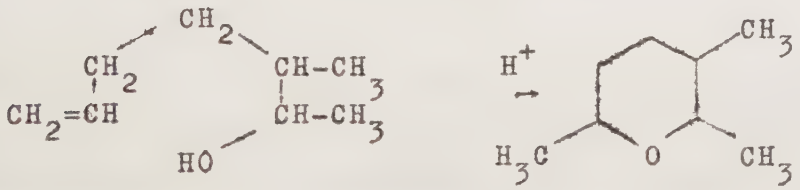
3° - Isomérisation de l'heptène-6 ol-2 en diméthyl-2,6 tétrahydropyranne



actifs - Heptène-6 ol-2 : 20 g
Acide orthophosphorique : 3 ml
On obtient 15 g de diméthyl-2,6 tétrahydropyranne (Rdt 75%)
Liquide ; Eb_{760} = 116° ; n_D^{25} = 1,418 ; d_4^{25} = 0,838 ;
M. Calc. 33,97 ; Tr. 34,1.
Analyse : $C_7H_{14}O$, Calc. % : C 73,63 H 12,36
Tr. 73,92 12,21.

Les constantes physiques trouvées sont en bon accord avec lles données par DELEPINE (40) qui avait préparé ce produit par une tre voie, ainsi que FARGHER (41) et BADOCHE (42).

- Isomérisation du méthyl-3 heptène-6 ol-2 en triméthyl-2,3,6 tétrahydropyranne



actifs - Méthyl-3 heptène-6 ol-2 : 20 g
Acide orthophosphorique : 2,5 ml

On isole 15 g de produit par distillation entre 120 et 0°. Le triméthyl-2,3,6 tétrahydropyranne n'est pas pur ; il se for- en même temps ici une certaine quantité de diène par déshydrata- on de l'alcool éthylénique. Plusieurs distillations sont nécessaires ant d'avoir un résultat correct à l'analyse.

Triméthyl-2,3,6 tétrahydropyranne $C_8H_{16}O$

Liquide d'odeur éthérée ; Eb_{760} = 128° ; n_D^{20} = 1,425 ;
= 0,838 ; R.M. Calc. 38,6 ; Tr. 39,1.
Analyse : $C_8H_{16}O$, Calc. % : C 74,94 H 12,58
Tr. 75,58 12,48

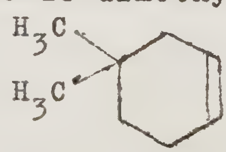
B - CAS DES ALCOOLS TERTIAIRES δ-ETHYLENIQUES

Avec les alcools tertiaires δ-éthyléniques, la réaction d'isomérisation en époxyde nous a paru moins certaine. Dans ce sen d'ailleurs, PERKINS et PICLES (43) ont échoué en essayant d'hydrat le méthyl-2 hexène-5 ol-2.

En traitant le méthyl-2 heptène-6 ol-2 dans les mêmes con ditions que précédemment, nous n'avons pas pu isoler un produit analytiquement pur.

$$CH_2{=}CH{-}(CH_2)_3{-}C(OH)(CH_3)_2 \xrightarrow{H^+} \begin{cases} CH_2{=}CH{-}(CH_2)_2{-}CH{=}C(CH_3)_2 \\ CH_3{-}\underset{\llcorner________ O ________\lrcorner}{CH{-}(CH_2)_3{-}C}(CH_3)_2 \end{cases}$$

Le liquide obtenu passe entre 115° et 130°. Il donne avec un cristal d'iode une coloration brune et décolore l'eau de brome sa densité d_4^{20} = 0,765 est bien différente de celle du carbure di- éthylénique formé par déshydratation de l'alcool. Nous pensons avo abouti à un mélange d'époxyde-1,5 et de carbure diéthylénique. Si- gnalons encore qu'il peut y avoir d'autres possibilités . En effet HIBITT et LINSTEAD (13) en traitant le méthyl-2 heptène-6 ol-2 par l'acide orthophosphorique ont isolé le diméthyl-1,1 cyclohexène-3

$CH_2{=}CH{-}(CH_2)_3{-}C(OH)(CH_3)_2 \xrightarrow{H^+}$  $+ \; H_2O$

Ainsi donc l'action de l'acide orthophosphorique sur le méthyl-2 heptène-6 ol-2 pouvait conduire au mélange de trois pro- duits au moins ; nous nous sommes limités à l'obtention du méthyl- heptadiène-2,6 par distillation du méthyl-2 heptène-6 ol-2 en pré- sence d'iode :

$$CH_2{=}CH{-}(CH_2)_2{-}CH_2{-}C(OH)(CH_3)_2 \xrightarrow{I_2} H_2O + CH_2{=}CH{-}(CH_2)_2{-}CH{=}C(CH_3)_2$$

Dans une colonne Vigreux de 100 ml, on place 43 g d'alcoo tertiaire δ-éthylénique avec 0,5 g d'iode et on distille très len- tement. On recueille tout d'abord une petite quantité en phase

térogène et en fin de distillation, il passe un liquide clair entre
4 et 117°. On rassemble le distillat avec 50 ml d'éther, décante,
che sur sulfate de sodium. L'éther chassé, on isole 30 g d'hydro-
rbure (Rdt 83 %)

Méthyl-2 heptadiène-2,6 C_8H_{14}

Liquide d'odeur tenace ; Eb_{760} = 116° ; n_D^{20} = 1,431 ;
^{0} = 0,710 ; R.M. Calc. 40,4 ; Tr. 39,9.

Analyse : C_8H_{14}, Calc. % : C 87,27 H 12,70
Tr. 87,20 12,42

drogénation catalytique du méthyl-2 heptadiène-2,6 - iso-octane

$$_2=CH-(CH_2)_2-CH=C(CH_3)_2 + 2\ H_2 \rightarrow CH_3-(CH_2)_4-CH(CH_3)_2$$

actifs - Méthyl-2 heptadiène-2,6 : 22 g
Nickel Raney : 7 g
Alcool méthylique : 100 ml

Hydrogène : Volume théorique: 9,1 l
Volume absorbé : 9 l

On recueille par distillation 17 g de produit passant
tre 116 et 118° ; Rdt 75 %.

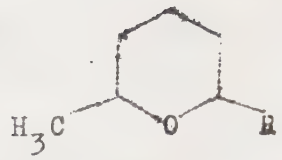
Méthyl-2 heptane

Liquide incolore, d'odeur tenace ; Eb_{760} = 117° ;
^{0} = 1,402 ; d_4^{20} = 0,715.

Ces constantes sont en bon accord avec celles que donne
ELENS (44).

. ETUDE STRUCTURALE

L'isomérisation des alcools δ-éthyléniques primaires et
condaires en alcoyltétrahydropyrannes a été prouvée par analyse
ectrale comparative en infra-rouge.

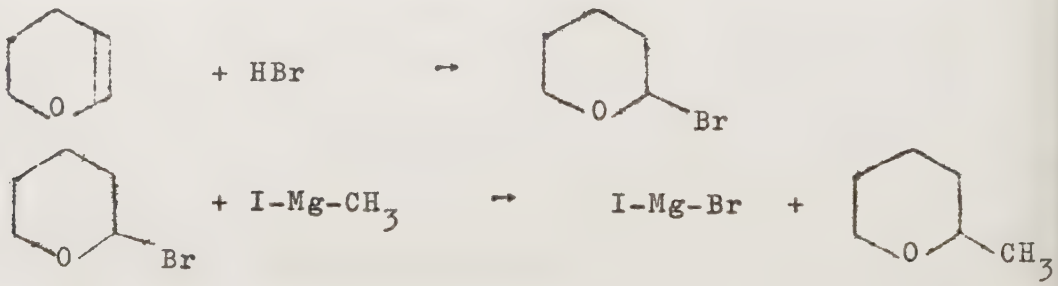
$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CHOH-R \xrightarrow{H^+}$ 

R =-H	Hexène-5 ol-1	R =-H	Méthyl-2 tétrahydropyrann
R =-CH_3	Heptène-6 ol-2	R =-CH_3	Diméthyl-2,6 -

Nous avons donc synthétisé le méthyl-2 tétrahydropyranne par une voie connue et comparé son spectre avec celui du produit pr cédemment obtenu. Nous avons opéré de la même façon avec la diméthy 2,6 tétrahydropyranne.

1° - Synthèse du méthyl-2 tétrahydropyranne

Il a été préparé suivant la méthode de PAUL (45) (46), c'est à dire par condensation de l'iodure de méthyl magnésium avec le bromo-2 tétrahydropyranne obtenu par action de l'acide bromhydri sur le dihydropyranne.



Mode opératoire

L'acide bromhydrique est produit par action du brome sur la tétraline ; il est débarrassé du brome entraîné par un barbotage dans la tétraline, désséché par piégeage à -15° et il est envoyé dans du dihydropyranne de façon que la température ne dépasse pas 0°C. La quantité d'acide bromhydrique absorbée est évaluée par pesé Une fois la quantité théorique absorbée, on dilue le liquide réactionnel de son volume d'éther anhydre et l'on maintient le tout à 0 et à l'abri de la lumière ; la solution est ambrée.

On additionne, goutte à goutte, cette solution à 1,5 fois la quantité théorique d'iodure de méthylmagnésium dans l'éther et à 0° environ. Après une nuit de contact, on hydrolyse, décante, éva-

e l'éther et distille. Le rendement atteint 60 % de la théorie.

Les constantes physiques du produit ainsi synthétisé t identiques à celles du produit obtenu par cyclisation de exène-5 ol, soit :

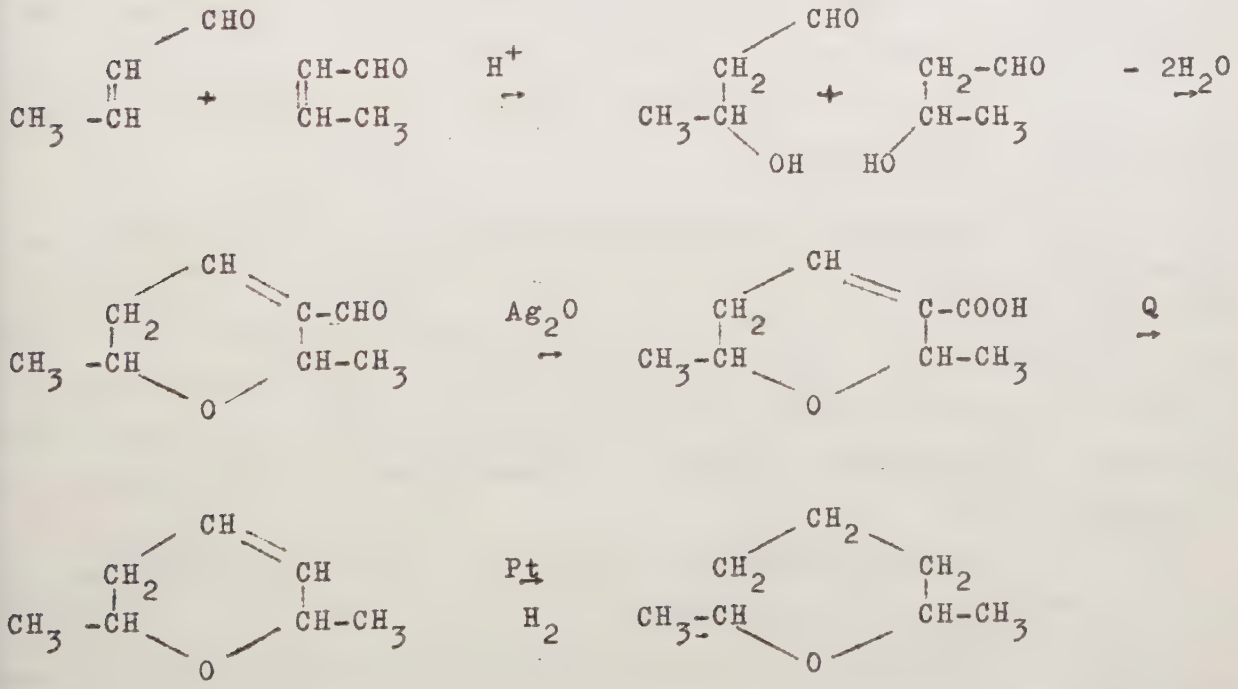
$Eb_{760} = 102°$; $n_D^{20} = 1,418$; $d_4^{20} = 0,853$.

Les spectres infra-rouges des deux produits sont concor-ts (voir page 32).

- Synthèse du diméthyl-2,6 tétrahydropyranne

Il a été préparé selon la méthode décrite par DELEPINE), c'est à dire par décarboxylation de l'époxy-2,6 heptène-3 car-ylique-3 et hydrogénation sur platine de l'époxy-2,6 heptène-3). L'époxy-2,6 heptène-3 carboxylique-3 provient de l'oxydation) de l'aldéhyde correspondant obtenu par dimérisation du crotonal-yde (50).

Le schéma réactionnel est donc le suivant :



Les spectres infra-rouges effectués sur le produit résul-t de la cyclisation de l'heptène-6 ol-2 et sur le produit final cette synthèse sont parfaitement superposables.

De plus, en comparant le spectre infra-rouge de l'hexèn ol-1 et le spectre du produit après traitement de l'hexène-5 ol-1 av l'acide orthophosphorique, on constate la disparition des bandes d'absorption des groupements hydroxyle et vinyle au détriment d'une série de bandes situées entre 1000 et 1150 cm^{-1} correspondant au cyc tétrahydropyrannique. On retrouve des résultats analogues par compa- raison des spectres de l'heptène-6 ol-2 et de son produit de cyclisa tion sous l'action de l'acide orthophosphorique.

Mode opératoire

Dimère du crotonaldéhyde - On fait bouillir pendant 1/2 heure, 150 ml d'aldéhyde crotonique, 150 ml d'acide chlorhydrique concentré du commerce, et 450 ml d'eau. Après 30 minutes, on ajoute 1 litre d'eau. Il se sépare une huile que l'on entraîne à la vapeur d'eau. La partie entraînée est distillée, d'abord à pression ordinair pour éliminer l'excès d'aldéhyde crotonique, puis sous vide pour le dimère. Le rendement est de 15 % en dimère.

Liquide jaune pâle, d'odeur encore agressive ; Eb_{18} = 8 87° ; n_D^{25} = 1,484.

Oxydation du dimère en acide - A 10 g de dimère, on ajoute 36 g de nitrate d'argent, 200 ml d'eau et 200 ml d'alcool ; puis 900 ml de solution de baryte 0,33 N dont une moitié d'un seul coup et l'autre par fraction de 30 ml toutes les 10 minutes sous agi tation, celle-ci est poursuivie pendant 10 heures. On essore, chasse l'alcool et on épuise à l'éther la phase aqueuse acidifiée par l'aci chlorhydrique.

L'éther chassé, on recueille un acide cristallisé, F = Le rendement en acide est de 70 %.

L'acide obtenu est l'hydrate $C_8H_{12}O_3,H_2O$. On le dessèch sous vide sulfurique.

Décarboxylation de l'acide - 10 g d'acide sec sont cha fés pendant 3 heures à 230-240° avec 2 g de chromite de cuivre dispe dans 25 ml de quinoléine. Par condensation des vapeurs, on obtient 5 de produit.

Diméthyl-2,6 tétrahydropyranne - 4 g d'époxy-2,6 heptène-
ans 25 ml d'éther anhydre sont hydrogénés en présence de 1 g de
tine Adams. On recueille, après départ de l'éther, 3 g de produit
ndement : 75 %).

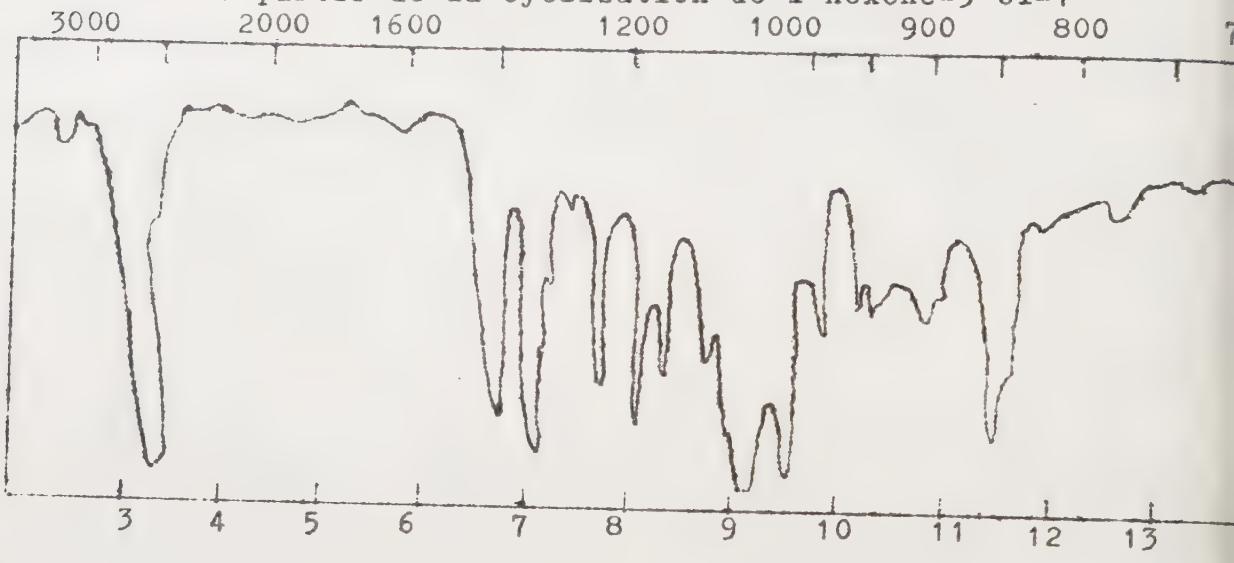
Liquide d'odeur éthérée ; $Eb_{760} = 114°$; $n_D^{20} = 1,419$;
= 0,840.

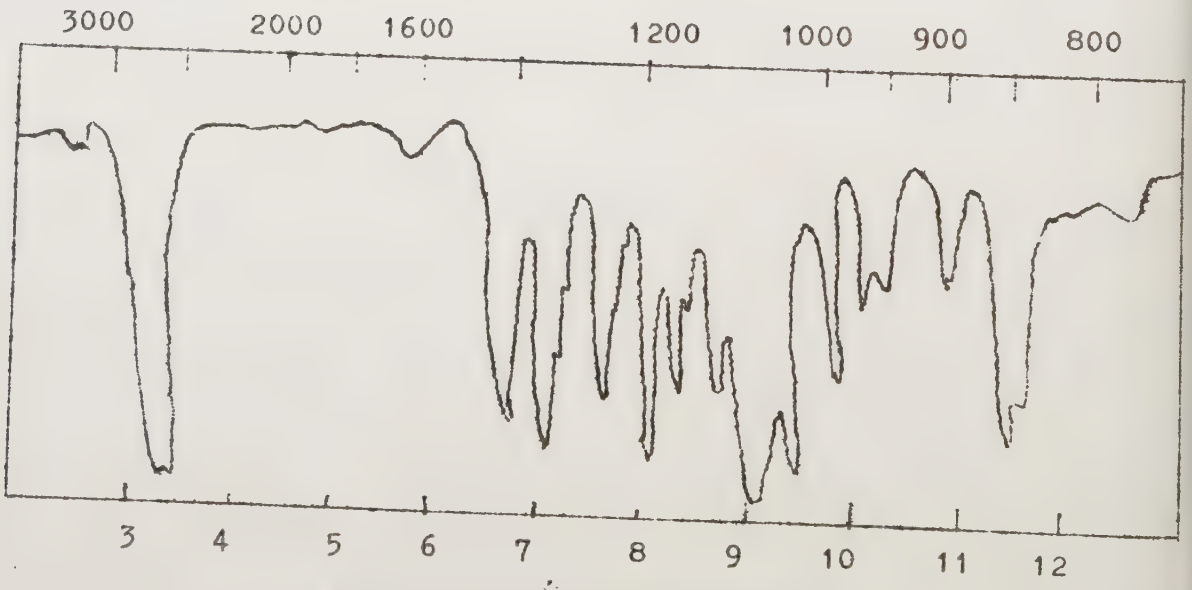
CLUSION

Les alcools δ-éthyléniques primaires et secondaires dont
double liaison est vinylique s'isomérisent en milieu acide en
oyltétrahydropyrannes. Toutefois, dans le cas d'alcools secondaires,
présence d'un carbone tertiaire en position α par rapport au grou-
ent hydroxyle entraîne simultanément une déshydratation certaine.
c les alcools tertiaires, la réaction d'isomérisation est beaucoup
ns nette, Il semble qu'il y ait davantage déshydratation que cycli-
ion.

Méthyl-2 tétrahydropyranne

à partir de la cyclisation de l'hexène-5 ol-1

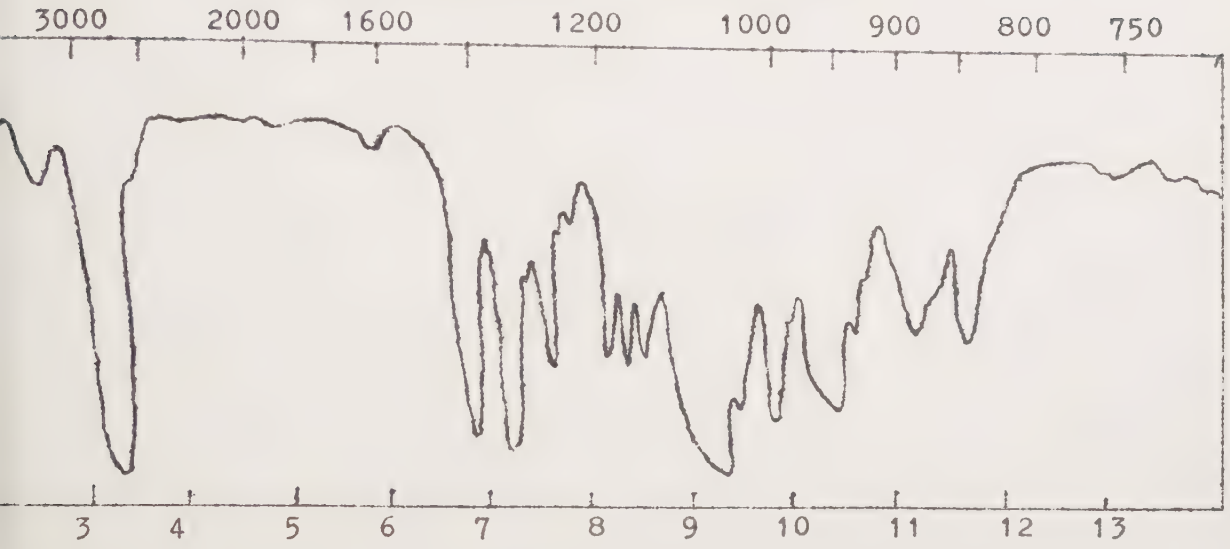


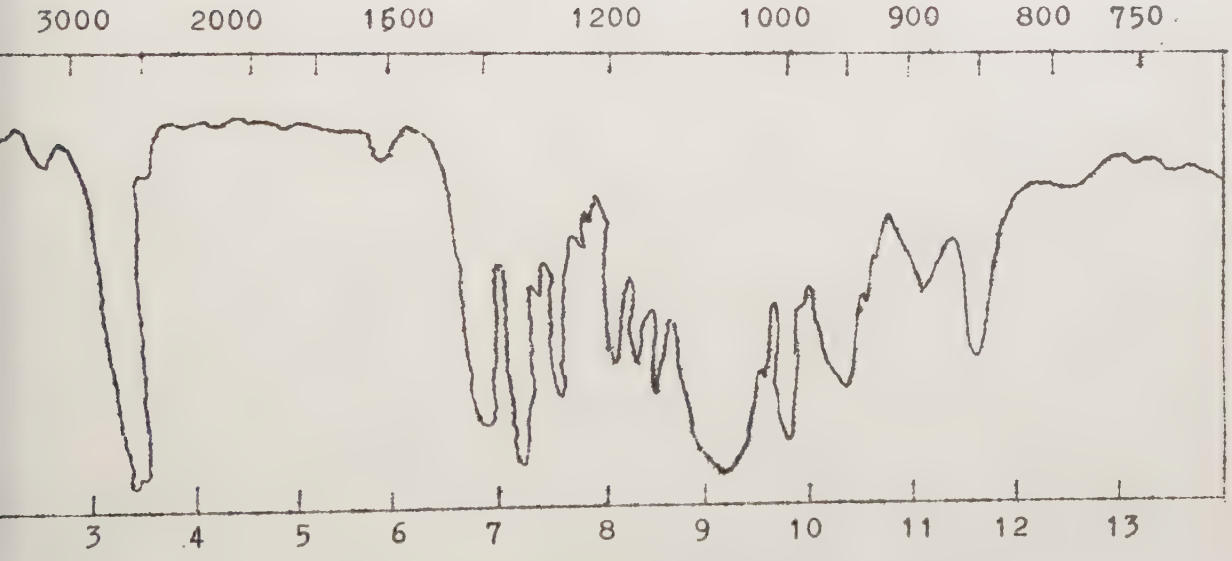


Méthyl-2 tétrahydropyranne

de synthèse.

Diméthyl-2,6 tétrahydropyranne
par cyclisation de l'heptène-6 ol-2





Diméthyl-2,6 tétrahydropyranne
de synthèse

CHAPITRE III

PASSAGE DES ALCOOLS δ-ETHYLENIQUES AUX CHLOROMETHYLALCOYLTETRAHYDROPYRANNES

Ce chapitre comprend trois parties :

I - Étude de la fixation d'acide hypochloreux sur une double liaison du type vinylique.

II - Addition d'acide hypochloreux sur les alcools δ-éthyléniques.

III - Etude de quelques réactions des chlorométhyltétrahydropyrannes.

I - FIXATION D'ACIDE HYPOCHLOREUX SUR UNE DOUBLE LIAISON DU TYPE VINYLIQUE

Dans le but d'étudier la cyclodéshydratation de chlorhydrines d'alcools δ-éthyléniques, nous avons déterminé auparavant les positions de l'atome de chlore et du groupement hydroxyle lors d'addition d'acide hypochloreux sur une double liaison vinylique. On sait, d'une façon générale, que dans l'addition d'acide hypochloreux à un alcène, c'est le carbone le plus substitué qui fixe le groupe hydroxyle :

$$CH_2=CH- + ClOH \rightarrow ClCH_2-CHOH$$

Dans le cas d'alcools éthyléniques, le sens de l'addition peut être orienté suivant la distance interfonctionnelle. Avec les alcools α-éthyléniques, HENRY (51) obtient avec l'alcool allylique un mélange de deux chlorhydrines :

$$ClCH_2-CHOH-CH_2OH \quad et \quad CH_2OH-CHCl-CH_2OH$$

Avec les alcools β-éthyléniques, PARISELLE (52) prépara à partir de l'éthoxybutène presque uniquement l'isomère normal :

$$CH_2Cl\text{-}CHOH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}C_2H_5$$

Enfin, avec les alcools ϖ-éthyléniques, PAUL (53) et LAGIER (21) observèrent la formation d'isomères normaux également. Nous examinerons tout d'abord la formation de la chlorhydrine du méthoxy-6 hexène-1 pour ne pas être gênés par la fonction alcool, selon la méthode de COLONGE et CUMET (54). Dans ce procédé, on utilise l'acidité des phosphates monoalcalins pour déplacer l'acide hypochloreux de ses sels solubles :

$$NaOCl + NaH_2PO_4 \rightarrow ClOH + PO_4HNa_2$$

PARTIE EXPERIMENTALE

Méthoxy-6 hexène-1

$$CH_2{=}CH\text{-}(CH_2)_4\text{-}OH + NaNH_2 \rightarrow NH_3 + CH_2{=}CH\text{-}(CH_2)_4\text{-}O\text{-}Na$$

$$CH_2{=}CH\text{-}(CH_2)_4\text{-}O\text{-}Na + ICH_3 \rightarrow NaI + CH_2{=}CH\text{-}(CH_2)_4\text{-}O\text{-}CH_3$$

A 45 g d'amidure de sodium recouvert de benzène anhydre, on ajoute lentement 100 g d'hexène-5 ol-1. Après dégagement complet d'ammoniac, on additionne, goutte à goutte en agitant, 142 g d'iodure de méthyle dilué de son volume de benzène anhydre. La réaction est vive. Après traitement à l'eau et dessiccation de la couche insoluble sur carbonate de sodium, puis sur sodium, on isole par distillation, le méthoxy-6 hexène-1 avec un rendement de 61 % de la théorie.

Méthoxy-6 hexène-1 $C_7H_{14}O$

Liquide d'odeur pénétrante ; Eb_{760} = 125-130° ; n_D^{20} = 1,412 d_4^{20} = 0,792 ; R.M. Calc. 35,7 ; Tr. 35,8.

Analyse : $C_7H_{14}O$; Calc. % : 73,63 H 12,36

Tr. 73,39 12,26

lorhydrine du méthoxyhexène

$$CH_2=CH-(CH_2)_4-O-CH_3 + ClOH \rightarrow CH_2Cl-CHOH-(CH_2)_4-O-CH_3$$

Dans un ballon de 1 litre, avec agitation centrale, on ace 57 g de méthoxyhexène avec 75 g de phosphate monopotassique lué dans 100 ml d'eau. On additionne, sous agitation, 230 ml d'eau Javel à 47° chlorométrique. On refroidit extérieurement de façon ce que la température ne dépasse pas +5° dans le milieu réactionnel. rès addition, on détruit l'excès de chlore actif par du bisulfite sodium ; par filtration sur buchner, les phosphates cristallisés nt séparés et lavés à l'éther. La solution éthérée est séchée, is distillée. Après départ de l'éther, on isole 35 g de chlorhy- ine bouillant entre 115 et 119° sous 13 mm. (Rdt 42 %).

Chloro-1 méthoxy-6 hexanol-2 $C_7H_{15}O_2Cl$

Après rectification, le produit présente les constantes ysiques suivantes :

$Eb_{13} = 116°$; $n_D^{20} = 1,458$; $d_4^{20} = 1,074$; R.M. Calc. ,6 ; Tr. 42,9.

Analyse : $C_7H_{15}O_2Cl$, Calc. % : Cl 21,3 ; Tr. 21,2.

ter dinitro-3,5 benzoïque - F = 51° (alcool).

Analyse : $C_{14}H_{17}O_7N_2Cl$, Calc. % : N 7,76 ; Tr. 7,91.

Sur ce produit, nous avons dosé la fonction alcool pri- ire par la méthode de SABETAY (55) qui consiste à faire réagir à aud pendant 3 heures le chlorure de trytile en solution dans le luène sur l'alcool à doser, les fonctions alcools primaires réagis- nt presque uniquement ; de la quantité d'acide chlorhydrique gagé et dosé, au moyen de nitrate d'argent, on en déduit la pré- nce ou l'absence de fonction alcool primaire dans la molécule alcool analysée. Selon SABETAY, on trouve :

Alcool	primaire	85 à 95 %	d'acide chlorhydrique
"	secondaire	10 à 25 %	" "
"	tertiaire	6 à 10 %	" "

Nous avons trouvé 19 % HCl qui nous permet de conclure à la formation de l'isomère normal : $CH_2Cl-CHOH-(CH_2)_4-O-CH_3$.

Nous avons utilisé cette chlorhydrine en la transformant en :

<u>Époxy-1,2 méthoxy-6 hexane</u> :

$$CH_2Cl-CHOH-(CH_2)_4-O-CH_3 + OH^- \rightarrow Cl^- + H_2O + CH_2(O)CH-(CH_2)_4-OCH_3$$

<u>Réactifs</u> - Chlorhydrine : 8 g
KOH en poudre 85 % : 0 g
Ether : 0 ml

On chauffe pendant 2 heures à reflux les réactifs. Après filtration et évaporation de l'éther on recueille le produit par distillation avec un rendement de 60 % de la théorie.

<u>Epoxy-1,2 méthoxy-6 hexane</u> $C_7H_{14}O_2$

Liquide incolore, peu odorant ; $Eb_{12} = 63-65°$; $n_D^{20} = 1,425$; $d_4^{20} = 0,928$; R.M. Calc. 35,85 ; Tr 35,6.

Analyse : $C_7H_{14}O_2$, Calc % : C 64,58 H 10,84
Tr. 64,27 10,64.

II - <u>FIXATION D'ACIDE HYPOCHLOREUX SUR LES ALCOOLS δ-ETHYLENIQUES : OBTENTION DE CHLOROMETHYLALCOYLTETRAHYDROPYRANNES</u>.

Deux alcools δ-éthyléniques ont été utilisés : l'hexène-5 ol-1 et l'heptène-6 ol-2. D'une façon générale, la fixation d'acide hypochloreux sur ces alcools doit conduire essentiellement à la formation de l'isomère normal :

$$CH_2=CH-(CH_2)_3-CHOH-R + ClOH \rightarrow CH_2Cl-CHOH-(CH_2)_3-CHOH-R$$

Ici en effet, nous admettons qu'il se forme l'isomère normal par analogie avec l'étude faite sur le méthoxyhexène ; en outre, l'effet inductif dû au groupement hydroxyle, déjà négligeable dans le cas d'alcool ω-éthylénique, à cause de l'éloignement de l'hydroxyle du groupement vinyle, l'est à fortiori davantage avec un alcool δ-éthylénique. Par conséquent, tout se passe comme si le groupement vinyle

it seul. On aura donc, lors de l'addition d'acide hypochloreux, polarisation classique :

$$\overset{+\delta}{\frown}\text{-CH-C-C-C-C-OH} \;+\; Cl^{+}OH^{-} \;\rightarrow\; CH_2Cl\text{-CHOH-C-C-C-C-OH}$$

Enfin, la cyclodéshydratation des chlorhydrines obtenues chlorométhylalcoyltétrahydropyranne, structure que nous avons prou-, constitue une preuve à posteriori de l'addition d'acide hypochlo-x dans le sens que nous préconisons :

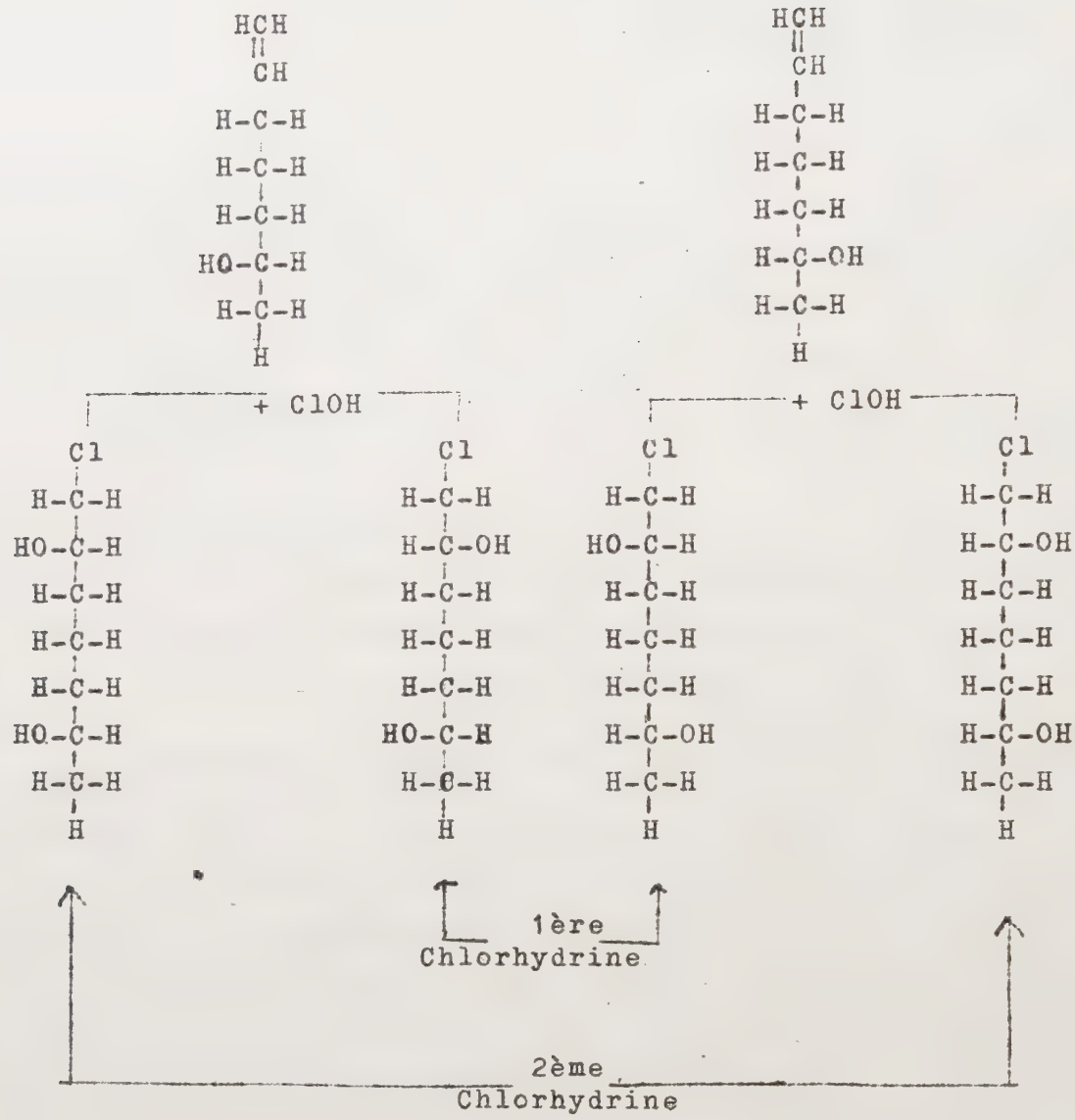
$$H_2\text{-CHOH-}(CH_2)_3\text{-CHOH-R} \;\rightarrow\; H_2O \;+\; ClCH_2\text{-}\underbrace{\text{CH-}(CH_2)_3\text{-CH}}_{O}\text{-R}$$

Avec les deux alcools δ-éthyléniques utilisés, nous avons ervé outre la chlorhydrine attendue, la formation de dérivés di-orés due à une dismutation de l'eau de Javel en milieu acide :

$$ClO^{-} + Cl^{-} + 2\,H^{+} \;\rightarrow\; Cl_2 + H_2O$$

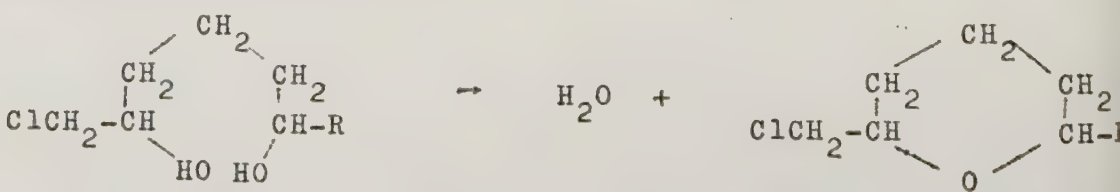
$$=CH\text{-}(CH_2)_3\text{-CHOH-R} + Cl_2 \;\rightarrow\; CH_2Cl\text{-CHCl-}(CH_2)_3\text{-CHOH-R}$$

Dans le cas de l'heptène-6 ol-2, l'addition d'acide hy-hloreux, fait apparaître un nouvel atome de carbone asymétrique nous devons obtenir deux chlorhydrines stéréoisomères suivant que les x groupements hydroxyle sont du même côté ou de part et d'autre la chaîne hydrocarbonée :



Nous n'avons pu séparer ces deux chlorhydrines stéréoisomères par distillation, ni leurs diesters dinitro-3,5 benzoïques pa cristallisation fractionnée dans l'alcool.

La cyclodéshydratation des chlorhydrines d'alcools δ-éthyléniques en chlorométhylalcoyltétrahydropyrannes se ramène à une cyclodéshydratation de glycols-1,5 :



Les travaux de nombreux chercheurs dans ce domaine (56) 57) (58) (59) (60) (6), permettent de prévoir où se fait la fermeure du cycle. Comme agents cyclodéshydratants, ces chercheurs préonisent : l'alumine activée, l'acide sulfurique à 50 %, l'acide iodhydrique, l'acide phosphorique. Plusieurs essais nous ont montré ue l'on avait avantage à distiller la chlorhydrine sous léger vide n présence de 25 % en poids d'acide orthophosphorique à 60°B. Les endements en chlorométhylalcoyltétrahydropyrannes sont faibles car l se forme en même temps, des composés éthyléniques par déshydration.

RESULTATS

° - Obtention des chlorhydrines d'alcools δ-éthyléniques

Mode opératoire - Il est identique à l'obtention de la hlorhydrine du méthoxy-6 hexène-1.

a) A partir de l'hexène-5 ol-1

$CH_2=CH-(CH_2)_4-OH + ClOH \rightarrow CH_2Cl-CHOH-(CH_2)_4-OH$

éactifs - Hexène-5 ol-1 : 100 g
Phosphate monopotassique : 150 g
Eau : 200 ml
Eau de Javel : 475 ml

Après trois distillations, nous avons isolé deux produits:

Dichloro-5,6 hexanol-1 $C_6H_{12}OCl_2$

Liquide visqueux ; Eb_{17} = 125-126° ; n_D^{20} = 1,484 ; $^{20}_4$ = 1,189 ; R.M. Calc. 41,16 ; Tr. 41,1.

Analyse : $C_6H_{12}OCl_2$, Calc. % : Cl 41,5 ; Tr. 41,4.

Chloro-1 hexanediol-2,6 $C_6H_{13}O_2Cl$

Liquide très visqueux (Rdt 40 % en produit pur) ; $_{10}$ = 150-155° ; n_D^{25} = 1,480 ; d_4^{25} = 1,169 ; R.M. Calc. 37,8 ; . 37,3.

Analyse : $C_6H_{13}O_2Cl$, Calc. % : Cl 23,28 ; Tr. 23,1.

Diester p-nitrobenzoïque - Cristaux blancs, F = 93 ° (alcool).

Analyse : $C_{20}H_{19}O_8N_2Cl$; Calc. % : N 6,21 ; Tr. 6,28.

b) A partir de l'heptène-6 ol-2

$$CH_2=CH-(CH_2)_3-CHOH-CH_3 + ClOH \rightarrow CH_2Cl-CHOH-(CH_2)_3-CHOH-CH_3$$

Réactifs - Heptène-6 ol-2 : 114 g
Phosphate monopotassique : 150 g
Eau : 200 ml
Eau de Javel à 45° : 500 ml

Nous avons isolé :

Dichloro-6,7 heptanol-2 $C_7H_{14}OCl_2$

Liquide visqueux ; Eb_{17} = 132-133° ; n_D^{25} = 1,475 ; d_4^{25} = 1,142 ; R.M. Calc. 45,78 ; Tr. 45,6.

Analyse : $C_7H_{14}OCl_2$; Calc. % : Cl 38,3 ; Tr. 38,1.

Chloro-1 heptanediol-2,6 $C_7H_{15}O_2Cl$

Liquide, Eb_{17} = 150-160° ; n_D^{25} = 1,477.

Analyse : $C_7H_{15}O_2Cl$, Calc. % : Cl 21,3 ; Tr. 21,5

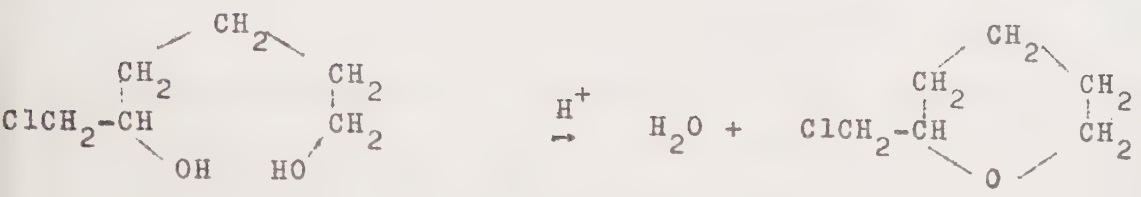
2° - Chlorométhylalcoyltétrahydropyrannes

Mode opératoire

On place la chlorhydrine dans un vigreux de 100 ml avec 25 % en poids d'acide orthophosphorique (d=1,71). L'acide se disper en provoquant un léger échauffement. On fait dans l'appareil un vid de 50 mm environ et chauffe très lentement. Il distille tout d'abor un peu d'eau puis la température monte et se stabilise entre 85 et 95° sous 50 mm. La distillation doit être conduite très lentement. Le distillat présente deux couches. Après les traitements habituels les chlorométhylalcoyltétrahydropyrannes sont isolés par distillati

Chlorométhyl-2 tétrahydropyranne $C_6H_{11}OCl$

Il est obtenu par cyclodéshydratation de la chlorhydrine l'hexène-5 ol-1 :



actifs - Chlorhydrine 51 g
Acide o-phosphorique 60°B : 7,5 ml

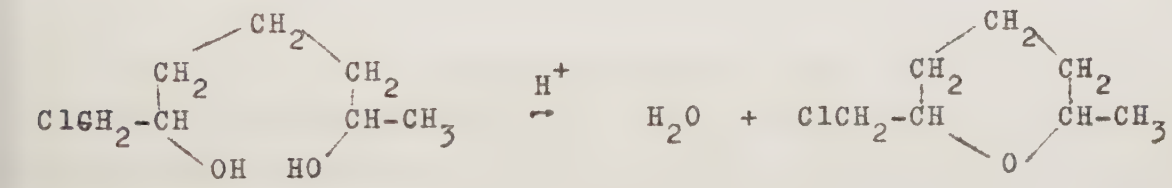
Après deux distillations, on isole 14 g de produit pur dt 31 %).

Liquide ; Eb_{12} = 53-54° ; n_D^{20} = 1,461 ; d_4^{20} = 1,075 ; M. Calc. 34,21 ; Tr. 34,3.

Analyse : $C_6H_{11}OCl$, Calc. % : Cl 26,4 ; Tr. 26,2

Chlorométhyl-2 méthyl-6 tétrahydropyranne $C_7H_{13}OCl$

Il est obtenu par dyclodéshydratation de la chlorhydrine l'heptène-6 ol-2 :



actifs - Chlorhydrine : 70 g
Acide o-phosphorique 60°B: 10 ml

On isole après deux distillations 25 g de produit (Rdt %).

Liquide incolore ,d'odeur irritante ; Eb_{15} = 63-64° ; ^{5} = 1,453 ; d_4^{25} = 1,030 ; R.M. Calc. 38,8 ; Tr. 38,9.

Analyse : $C_7H_{13}OCl$, Calc. % : C 56,60 H 8,76 Cl 23,9
Tr. 56,90 8,88 23,5

Etude structurale

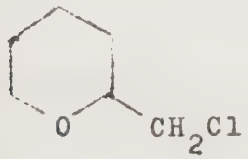
La structure des produits obtenus par cyclodéshydratation des chlorhydrines d'alcools δ-éthyléniques a été prouvée par les expériences suivantes :

1° - 13,5 g de produit venant de la cyclodéshydratation de la chlorhydrine de l'hexène-5 ol-1, dilués dans 50 ml d'éther anhydre, sont ajoutés sous agitation à 5 g de sodium en poudre recouvert de 50 ml d'éther anhydre. Une vive réaction se produit. Après hydrolyse, et traitements habituels, nous avons recueilli 8 g d'un corps (Rdt 80 %), ayant les constantes physiques suivantes :

$$Eb_{25} = 73° \quad ; \quad n_D^{23} = 1,434 \quad ; \quad d_4^{23} = 0,835$$

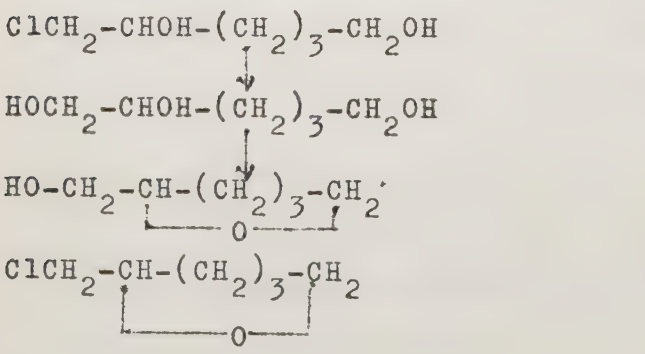
et un ester dinitro-3,5 benzoïque, F = 50° (alcool). Il y a donc identité avec l'hexène-5 ol-1.

L'identification et la caractérisation de l'hexène-5 ol-1 montre que le produit de départ était le chlorométhyl-2 tétrahydropyranne :



$$+ \ 2\,Na \xrightarrow[H_2O]{H^+} NaCl + CH_2{=}CH{-}(CH_2)_4{-}OH + NaOH$$

2° - Nous avons comparé le spectre infra-rouge du produit résultant de la cyclodéshydratation de la chlorhydrine de l'hexène-5 ol-1 avec le spectre Infra-rouge du chlorométhyl-2 tétrahydropyranne obtenu par une autre voie :



Chlorhydrine de l'hexène-5 ol-1

↓

Hexane triol-1,2,6

↓

Méthylol-2 tétrahydropyranne

↓

Chlorométhyl-2 tétrahydropyranne

Hexane-triol-1,2,6

Pour obtenir ce triol, nous nous sommes inspirés des travaux de CLERC (71) :

$$CH_2=CH-(CH_2)_3-CH_2OH + ClOH \rightarrow CH_2Cl-CHOH-(CH_2)_3-CH_2OH$$

$$ClCH_2-CHOH-(CH_2)_3-CHOH + OH^- \rightarrow Cl^- + HOCH_2-CHOH-(CH_2)_3-CH_2OH$$

Réactifs - Hexène-5 ol-1 : 100 g
(Phosphate monopotassique : 150 g
)eau : 200 ml
Eau de Javel : 475 ml
(Carbonate de potassium anhydre : 100 g
)eau : 500 ml

La première partie de l'expérience est conduite comme pour la préparation de la chlorhydrine de l'hexène-5 ol-1. Mais ici, nous ne l'isolons pas par distillation. Le résidu de l'opération, après évaporation totale de l'éther, est directement traité par une solution de carbonate de potassium et chauffé pendant 3 heures à reflux. L'eau est chassée sous vide et il précipite du chlorure de potassium. On reprend à l'alcool, fitre et après avoir chassé l'alcool, on recueille 75 g d'hexanetriol-1,2,6. Le rendement, calculé à partir de l'hexène-5 ol-1, atteint 56 % de la théorie.

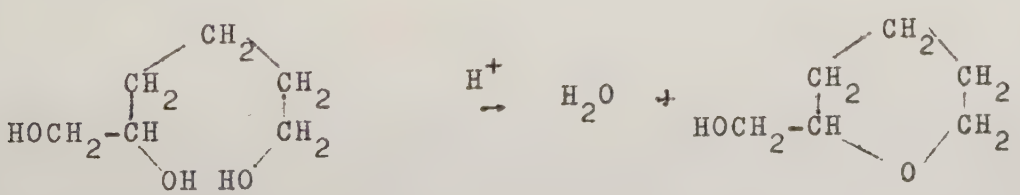
Hexanetriol-1,2,6

Liquide très visqueux, légèrement jaune ; Eb_{15} = 195-200° ; n_D^{25} = 1,475.

Ce corps a déjà été préparé par d'autres voies par WHETSTONE (61) et SCHULZ (62).

Méthylol-2 tétrahydropyranne

Il est obtenu par cyclodéshydratation de l'hexanetriol-1,2,6 au moyen de l'acide phosphorique, ce qui en constitue une préparation nouvelle :



Réactifs - Hexanetriol-1,2,6 : 134 g
Acide o-phosphorique 60°B (d=1,71) : 20 ml

Dans un vigreux de 150 ml, on place le triol additionné d'acide phosphorique et l'on fait le vide dans l'appareil. On chauffe lentement. Il passe en tête un peu d'eau, puis la température se stabilise entre 68-72° sous 18 mm. La distillation doit être conduite lentement. Le distillat est saturé de carbonate de potassium et il se sépare deux couches. Après décantation et dessiccation de la phase organique sur carbonate de potassium, on obtient par distillation 44 de produit (Rdt 39 %), identifié par ses constantes physiques :

Méthylol-2 tétrahydropyranne

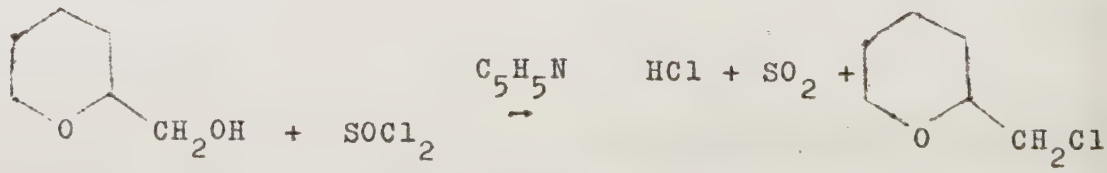
Eb_{13} = 77-79° ; n_D^{25} = 1,4560 ; d_4^{25} = 1,021.

Ester dinitro-3,5 benzoïque - F = 84,5° (alcool).

Littérature - Cet alcool a été préparé précédemment par PAUL (63), HELBERGER (64), SMITH (65), CROMBIE (66), HALL (67), par hydrogénation du dimère de l'acroléine ; par REPPE (68) et WILSON (69), par action de l'oxyde de carbone et de l'eau sur le tétrahydrofuranne et enfin par CORBET (70).

Chlorométhyl-2 tétrahydropyranne

Il a été obtenu par action du chlorure de thionyle en présence de pyridine sur le méthylol-2 tétrahydropyranne, suivant la méthode de CROMBIE (66) :



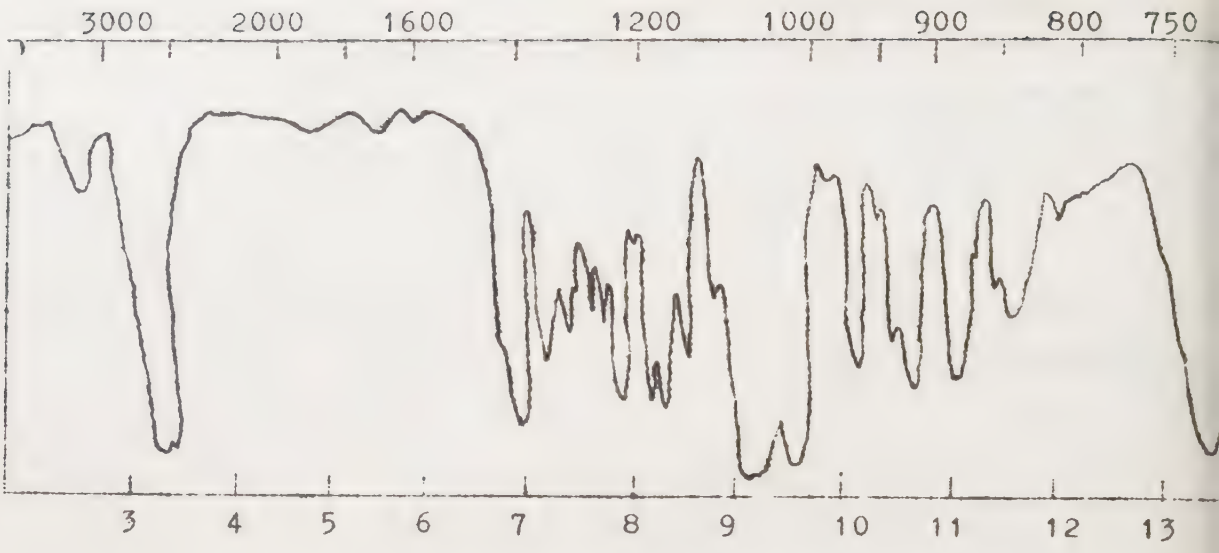
Réactifs - Méthylol-2 tétrahydropyranne : 116 g
Chlorure de thionyle : 130 g
Pyridine : 87 g

On mélange l'alcool et la pyridine et chauffe au bain de paraffine vers 130°. A cette température, on ajoute le chlorure de thionyle en 30 mn. Il y a dégagement de gaz sulfureux que l'on absor

r une solution alcaline . Après addition, on laisse encore 2 heures
130°. Après refroidissement, la pâte est extraite de très nombreuses
is à l'éther. La solution éthérée est lavée avec une solution de
carbonate jusqu'à pH = 7 et séchée sur sulfate de sodium. Après
part de l'éther, on recueille 81 g de produit (Rdt 61 %).

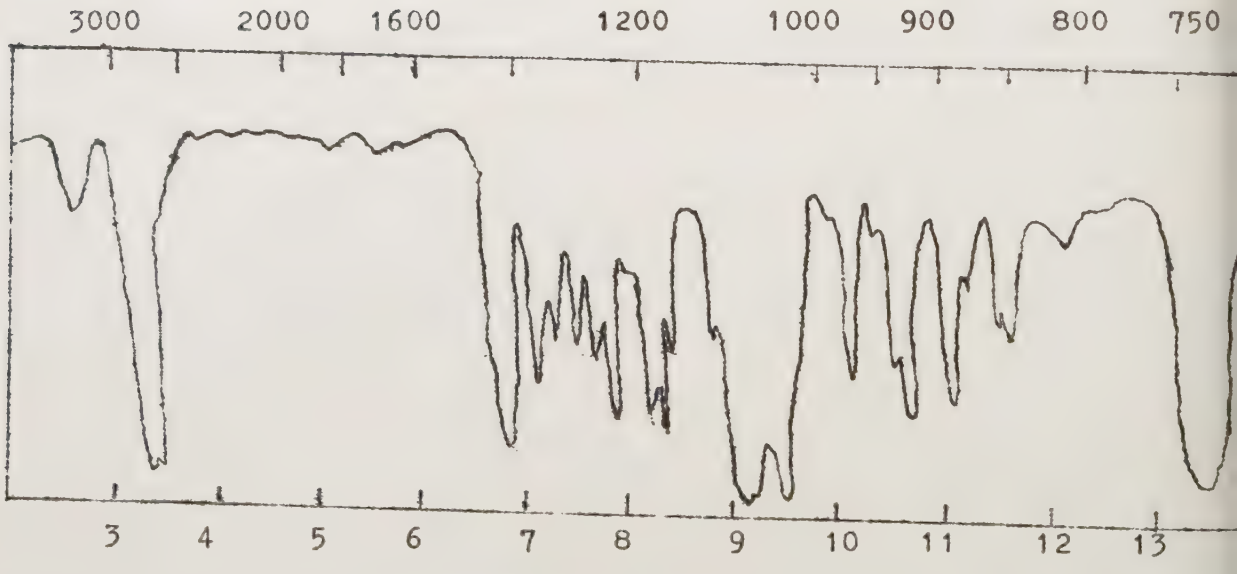
Liquide, $Eb_{14} = 55°$; $n_D^{20} = 1,461$; $d_4^{20} = 1,074$.

Le spectre infra-rouge du produit ainsi préparé se super-
se à celui résultant de la cyclodéshydratation de la chlorhydrine
l'hexène-5 ol-1. (voir page 50).



Chlorométhyl-2 tétrahydropyranne

de cyclodéshydratation du chloro-1 hexanediol-2,6



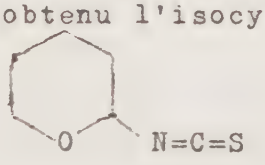
Chlorométhyl-2 tétrahydropyranne

de synthèse

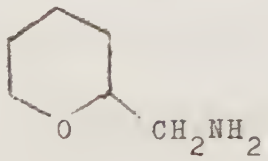
II - ETUDE DE QUELQUES REACTIONS DES HALOGENOMETHYL-2 TETRAHYDRO-PYRANNES

BIBLIOGRAPHIE ET PARTIE THEORIQUE

La difficulté d'obtention de ces produits et leur manque e réactivité font qu'ils ont été encore peu employés en synthèse. n sait déjà avec les travaux de FICCINI (5) que ces corps réagis-ent avec le sodium pour donner des alcools δ-éthyléniques. SERVIGNE 72), par condensation du bromométhyl-2 tétrahydropyranne avec le lfocyanure d'ammonium, a obtenu l'isocyanate d'α-tétrahydropyran-yle :

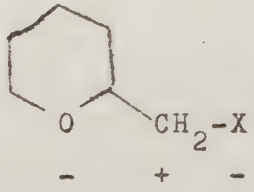


SZARVASI (73), par la méthode de Gabriel, a préparé, au épart de bromométhyl-2 tétrahydropyranne, l'aminométhyl-2 tétra-ydropyranne :



Ces travaux sont d'ailleurs récents.

On sait, d'autre part,que, chez les éthers-oxydes β-logénés, l'atome d'halogène présente une réactivité faible par ite de la polarité négative de l'atome d'oxygène . tendant à ntrarier l'ionisation normale dans le groupement halogénométhyle :



C'est ainsi que par action de l'acétate d'argent sur le lorométhyl-2 tétrahydropyranne, nous n'avons pu obtenir de façon rtaine l'acétate correspondant.

Malgré le manque de réactivité, nous avons réalisé à partir des halogénométhyl-2 tétrahydropyrannes, un certain nombre de réactions :

- condensation avec les amines primaires aromatiques
- condensation avec le malonate d'éthyle
- réaction avec le sodium
- réaction avec le magnésium
- enlèvement de HBr par la potasse.

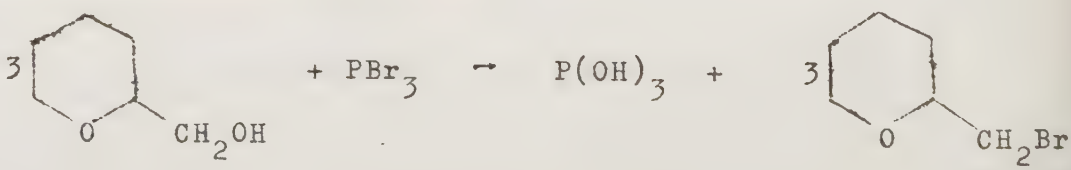
Ces réactions ont été faites, soit avec les chlorométhyl-alcoyltétrahydropyrannes précédemment préparés, soit avec le bromométhyl-2 tétrahydropyranne obtenu de la façon suivante :

- hydrogénation sous pression en présence de Ni Raney du dimère de l'acroléine ou formyl-2 dihydro-2,3 pyranne en méthylol-2 tétrahydropyranne suivant les indications de CROMBIE (66).

- action du tribromure de phosphore en présence de pyridine sur le méthylol-2 tétrahydropyranne selon la méthode de SERVIGNE (72). Ce bromure étant incomplètement décrit, nous en donnerons sa préparation.

PARTIE EXPERIMENTALE

1° - Bromométhyl-2 tétrahydropyranne



Réactifs - (Alcool : 116 g
) Pyridine : 12 g

(Tribromure de phosphore : 97 g
) Benzène anhydre : 100 ml

Dans un ballon tricol de 500 ml, on place le tribromure de phosphore additionné de quelques gouttes de pyridine et de benzène. On refroidit à -5° et ajoute, sous agitation, le mélange alcool-pyridine de façon à ce que la température du milieu réactionnel ne dépasse pas 0°. L'addition dure 2 h30. On enlève ensuite le bain gl et chauffe 15 minutes à l'ébullition du benzène. Après refroidissem

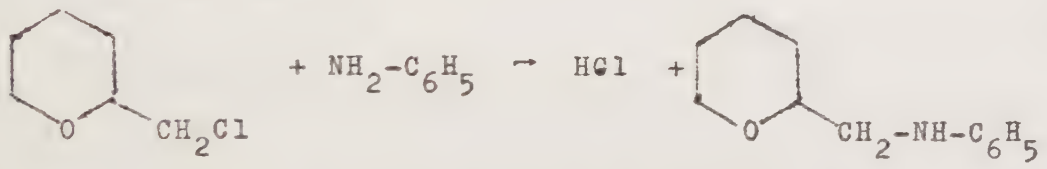
hydrolyse sur 100 g de glace pilée ; rassemble à l'éther, lave tte solution avec de l'eau bicarbonatée jusqu'à pH = 7. L'éther assé, on recueille par distillation, 73 g de produit (Rdt 41 %).

Liquide incolore ; Eb_{18} = 75-78° ; n_D^{25} = 1,487 ; ^{25} = 1,376 ; R.M. Calc. 37,1 ; Tr. 37,4.

Analyse : $C_6H_{11}OBr$, Calc. % : C 40,22 H 6,14 Br 44,6
Tr. 39,91 5,97 44,9

- Condensation avec l'aniline : N-phénylaminométhyl-2 tétrahydropyranne

Nous avons opéré suivant les indications de PAUL en série étrahydrofurannique (76) :



On chauffe au bain de sable à 165°, 0,2 mole de chlorure ec 60 g d'aniline (3 fois plus), fraîchement distillée et l'on intient pendant 6 heures à cette température sans réaction appante. Après 12 heures de repos, le milieu réactionnel est pris en sse. On ajoute 50 ml d'une lessive commerciale de soude. Il se pare une huile que l'on rassemble à l'éther, décante et sèche sur tasse. On recueille par distillation : 29 g de produit (Rdt 75 %) ; ^{15} = 165-166°.

Cette amine cristallise rapidement et après recristallition dans l'éther de pétrole, elle fond à 62° et se présente sous rme de poudre blanche, F = 62°.

Analyse : $C_{12}H_{17}NO$, Calc. % : N 7,33 ; Tr. 7,44

Ce corps est nouveau à notre connaissance, un isomère a é préparé par GLACET (74) : le N-méthyl N-phénylamino-2 tétrahydroranne.

3° - Condensation avec le malonate sodé

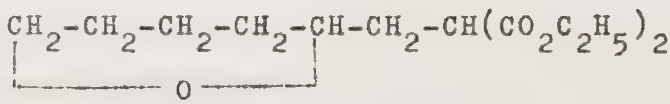
La condensation du bromométhyl-2 tétrahydropyranne avec le malonate d'éthyle sodé donne lieu à la réaction normale ce qui permet d'obtenir, après saponification et décarboxylation, le (β-tétrahydropyrannyl)-2 propanoïque.

Condensation

Dans un flacon pyrex à parois épaisses, muni d'un réfrigérant, on place 100 ml d'alcool absolu, on ajoute 7,6 g de sodium puis 100 g (2 fois plus) de malonate d'éthyle et enfin 60 g de bromure. On ferme hermétiquement le flacon et porte 12 heures au bain-marie bouillant. Après distillation de l'alcool, on reprend par l'eau, décante et extrait à l'éther.

Par distillation, on obtient 42 g d'époxy-2,6 hexylmalonat d'éthyle (Rdt 54 %).

Expoxy-2,6 hexylmalonate d'éthyle $C_{13}H_{22}O_5$



Liquide incolore ; Eb_{13} = 163-164° ; n_D^{25} = 1,446 ; d_4^{25}=1,06
R.M. Calc. 64,9 ; Tr. 64,8.

Analyse : $C_{13}H_{22}O_5$, Calc. % : C 60,44 H 8,59
Tr. 60,42 8,50

Saponification et décarboxylation

39 g de diester sont ajoutés à 35 g de potasse à 85 % dans 200 ml d'alcool. On chauffe à reflux pendant 6 heures. L'alcool est chassé sous vide et acidifie jusqu'à pH = 1. On reprend à l'éther et sèche sur sulfate de sodium. L'éther chassé, on chauffe pendant 1 heu au bain d'huile à 180° ; puis on distille. On obtient 17 g de β-tétra hydropyrannyl-2 propanoïque ; (Rdt 63 %).

(β-tétrahydropyrannyl)-2 propanoïque $C_8H_{14}O_3$

CH_2- CH_2-CH_2-CH_2-CH-CH_2-CH_2-COOH
(O)

Liquide incolore ; Eb_{15} = 157° ; n_D^{25} = 1,461 ;
d_4^{25} = 1,087 ; R.M. Calc. 40,2 ; Tr. 40,1.

Analyse : $C_8H_{14}O_3$, Calc. % : C 60,74 H 8,92
Tr. 60,56 8,79.

el de S-Benzyl isothiouronium - Cristaux blancs, F = 157°. (eau)

Analyse : $C_{16}H_{24}O_3N_2S$, Calc. % N : Calc. 8,64 ; Tr.8,76

° - Réaction avec le sodium

25 g de chlorométhyl-2 méthyl-6 tétrahydropyranne, joutés à 8,5 g de sodium en poudre dans 50 ml d'éther anhydre, ont onné, après hydrolyse, 15 g d'heptène-6 ol-2 (Rdt 78 %), caracté-isé par ses constantes physiques et ses dérivés cristallisés.

Heptène-6 ol-2

Liquide, Eb_{12} = 62° ; n_D^{21} = 1,437 ; d_4^{21} = 0,847.

llophanate - F = 148° (eau-alcool 50 %).

ster dinitro-3,5 benzoïque - F = 48° (alcool).

' - Réaction avec le magnésium

On sait depuis HAMONET (75) que les éthers halogénés R-O-$(CH_2)_n$-X, ne donnent des magnésiens que pour n ≠ 3. Avec les hers β-halogénés, on obtient un dérivé éthylénique. En série té-rahydrofurannique, ROBINSON et SMITH (77) obtiennent, par action du gnésium sur le bromométhyl-2 tétrahydrofuranne, le pentène-4 ol-1.

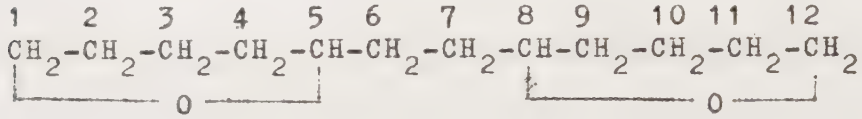
Par action de 67 g de bromométhyl-2 tétrahydropyranne r 8,8 g de magnésium dans 120 ml d'éther, nous avons obtenu deux oduits : l'hexène-5 ol-1 (Rdt 29 %) et le carbure de duplication dt 26 %).

Le mécanisme de l'ouverture du cycle est aujourd'hui connu

L'hexène-5 ol-1 a été caractérisé par ses consantes physiques : $Eb_{25} = 74°$; $n_D^{25} = 1,434$; $d_4^{25} = 0,834$.
et son ester dinitro-3,5 benzoïque, F = 50° (alcool).

Di(α-tétrahydropyrannyl)-1,2 éthane

ou Diépoxy-1,5-8,12 dodécane $C_{12}H_{22}O_2$



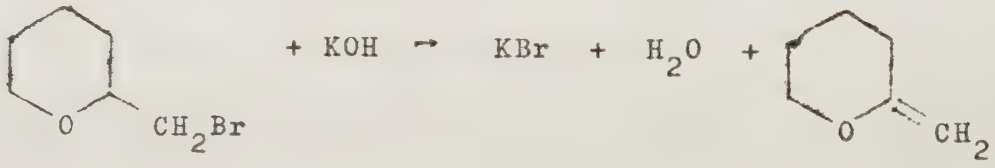
Liquide odorant ; $Eb_{12} = 132°$; $n_D^{25} = 1,468$; $d_4^{25} = 0,97$
R.M. Calc. 56,5 ; Tr. 56,6

Analyse : $C_{12}H_{22}O_2$, Calc. % : C 72,68 H 11,18
Tr. 72,51 11,08.

6° - Enlèvement d'HBr par la potasse

Par action de la potasse sur le bromométhyl-2 tétrahydrofuranne, PAUL (78) a obtenu l'époxy-2,5 pentène-1.

Parallèlement, nous avons préparé l'époxy-2,6 hexène-1 et prouvé cette structure :



A 40 g de potasse à 85 %, dissoute dans 200 ml de diéthylèneglycol et maintenue vers 130°, on ajoute goutte à goutte, 50 g de bromométhyl-2 tétrahydropyranne. Il précipite du bromure de potassium ; par distillation, on recueille 12 g de produit (Rdt 43 %

Epxoy-2,6 hexène-1 $C_6H_{10}O$

Liquide ; $Eb_{760} = 111°$; $n_D^{25} = 1,448$; $d_4^{25} = 0,904$;
.M. Calc. 28,9 ; Tr. 29.

Analyse : $C_6H_{10}O$, Calc. % : C 73,43 H 10,27
Tr. 73,10 10,20

tructure

Après ozonolyse sur 1 g de produit dans l'acide acétique, ous avons mis en évidence le formaldéhyde par les deux tests sui- ants :

- 1 ml de la solution est diluée avec 20 ml d'eau ; uelques gouttes de cette dilution sont ajoutés au mélange de 0,5 ml 'acide chlorhydrique et de 2 ml du réactif de Grosse-Bohle. Au bout e quelques minutes, il apparaît une coloration bleue.

- A quelques gouttes de la dilution, on ajoute un cristal e résorcinol et quelques gouttes de H_2SO_4 concentré ; il apparaît n anneau rouge caractéristique.

D'autre part, une chromatographie en phase gazeuse sur olonne de briques imprégnées de polyéthylèneglycol à 84°C, sous cou- ant d'hydrogène (débit 4,7 l/h, a révélé la présence d'un seul somère.)

Ces résultats affirment la structure méthylène-2 tétra- ydropyranne.

CONCLUSION

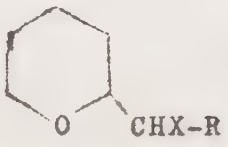
L'acide hypochloreux s'additionne normalement sur le éthoxy-6 hexène-1 et les alcools δ-éthyléniques. Ces chlorhydrines euvent être cyclodéshydratées en chlorométhylalcoyltétrahydropyrannes. es chlorures réagissent normalement avec les amines primaires , le alonate d'éthyle et la potasse ; par contre, avec le magnésium et e sodium, les réactions reconduisent aux alcools δ-éthyléniques de épart.

CHAPITRE IV

OBTENTION D'ALCOOLS δ-ETHYLENIQUES A PARTIR DU DIMERE DE L'ACROLEINE.

PARTIE THEORIQUE

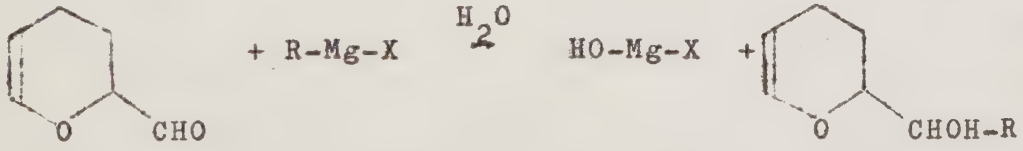
Il a été montré (5) que les composés tétrahydropyranniques du type suivant :



onduisent, sous l'action du sodium, aux alcools δ-éthyléniques. Le imère de l'acroléine ou formyl-2 dihydro-2,3 pyranne pouvait être ne matière première intéressante pour obtenir ces composés par les tapes suivantes :

' - Condensation avec les organomagnésiens mixtes

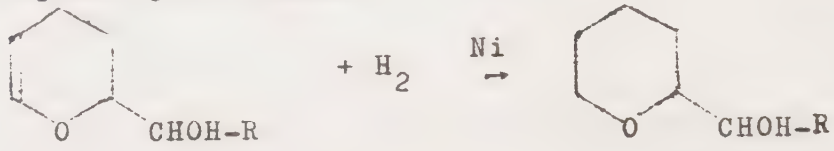
Les composés organomagnésiens mixtes réagissent avec le imère de l'acroléine pour donner des alcools secondaires selon 'équation :



Nous avons étudié cette condensation avec le bromure éthylmagnésium et le bromure d'isopropylmagnésium. Les alcools btenus sont nouveaux à notre connaissance. SHERLIN (79) et ALDER 30) condensèrent le dimère de l'acroléine avec le bromure de phénylagnésium en vue de déterminer la structure du dimère de l'acroléine.

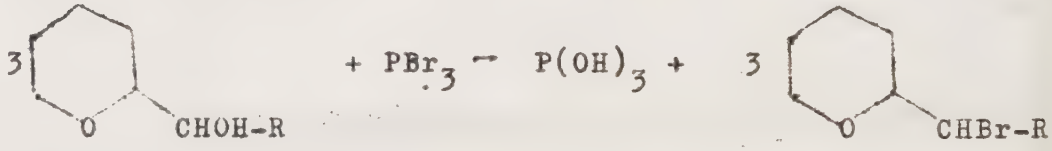
2° - Hydrogénation catalytique

Les alcools obtenus par hydrogénation à pression ordinai en présence de Nickel Raney, donnent les alcoyltétrahydropyrannyl-2 carbinols, composés peu étudiés :

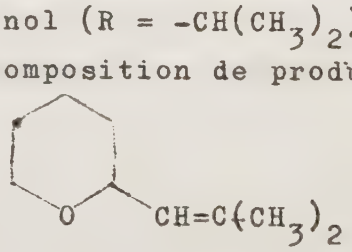


3° - Halogénation des alcools

L'action d'acide bromhydrique azéotropique à l'ébullition ainsi que la chloruration par le chlorure de thionyle n'ont pas don de résultats nets. Nous avons obtenu le bromure correspondant par action du tribromure de phosphore en présence de pyridine selon l'é quation :



Cette réaction s'effectue avec de mauvais rendements. Par les produits secondaires, nous avons isolé à partir de l'isopropyl-tétrahydropyrannyl-2 carbinol (R = $-CH(CH_3)_2$)l'époxy-1,5 méthyl-7 o tène-6 résultant de la décomposition de produits à haut point d'ébu lition :

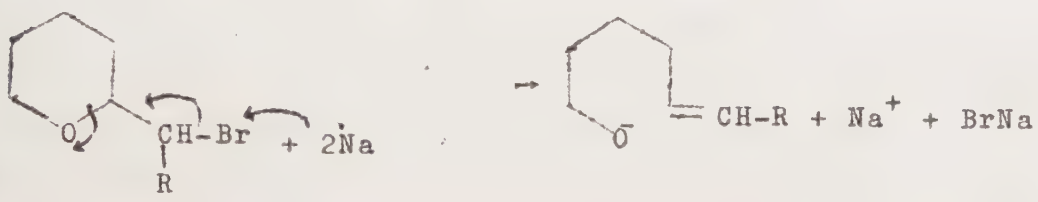


RIOBE (81), en série tétrahydrofurannique signalait la même difficulté d'obtention de dérivés :

à partir d'alcools correspondants.

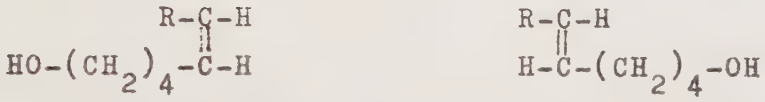
- Ouverture du cycle par le sodium

Le mécanisme de l'ouverture du cycle par le sodium avec
ssage à l'alcool δ-éthylénique doit être analogue à celui que
nne JULIA (88) pour expliquer l'action du sodium sur le chloro-
thyl-2 tétrahydrofuranne :



L'alcool δ-éthylénique obtenu pouvait présenter deux
ructures :

cis



Nous nous sommes occupés de cette structure dans le
s de l'octène-5 ol-1 (R =-C_2H_5). La distillation ne nous a pas
rmis de séparer ces deux stéréoisomères géométriques et un essai
cristallisation fractionnée de leurs esters dinitro-3,5 benzoï-
es dans l'alcool n'a pas été concluant.

Nous avons eu recours à l'analyse spectrale infrarouge.

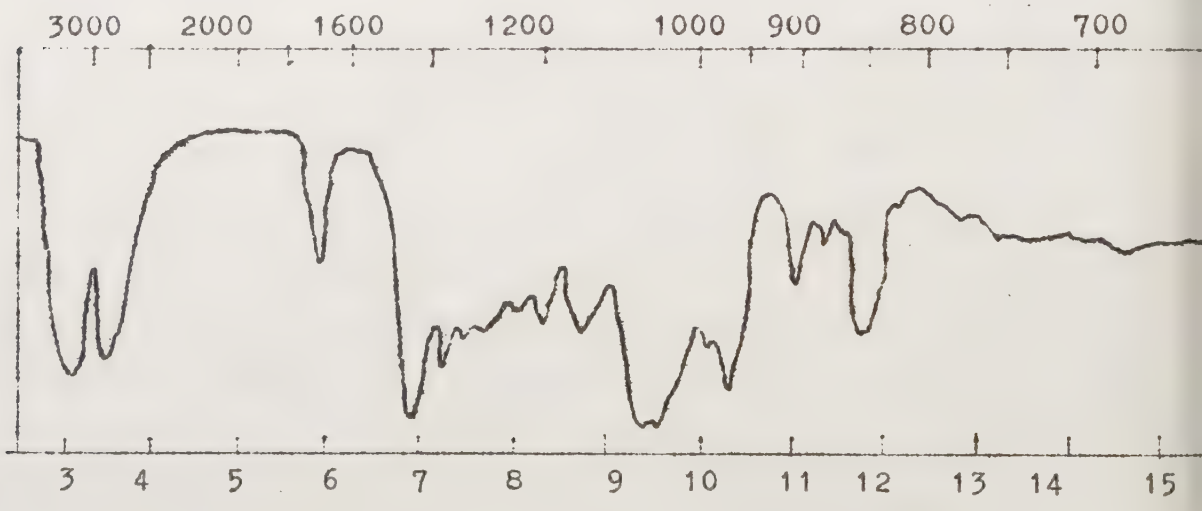
D'après les travaux de DAUBERT (82), CROMBIE (83),
EPPARD (84) et ARNAUD (86), il est maintenant admis que la bande
absorption CH=CH en configuration trans se situe à 10,3 μ ; celles
la configuration cis à 7,1 μ et 13,99 μ. Ces différents auteurs
publié les spectres de dérivés cis et trans respectivement de
exène-3 ol-1 et de l'hexène-4 ol-1. La présence dans le spectre
l'octène-5 ol-1 d'une bande très nette à 10,3 μ exactement nous
t opter pour la structure trans.

De plus, CROMBIE (85) a montré, par analyse spectrale
aparative, que l'ouverture par le sodium de dérivés du type :

conduisait à des alcools ϖ-éthyléniques essentiellement trans ; l'isomère cis serait à l'état de trace pour les raisons suivantes

- dédoublement de la bande alcool primaire à 9,5 μ avec apparition d'une bande à 9,6 μ.
- différence d'intensité d'absorption entre les bande à 10,3 μ (structure trans) et à 9,5 μ (groupement alcool primaire)

Nous retrouvons dans le spectre de l'octène-5 ol-1 exactement les mêmes résultats.



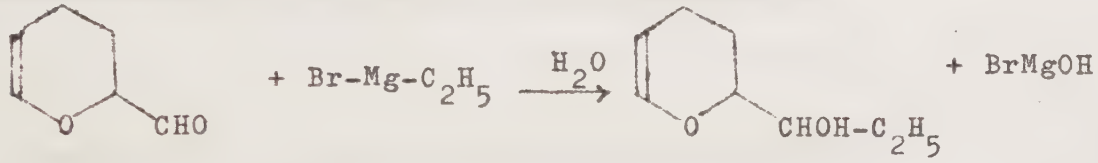
Octène-5 ol-1

PARTIE EXPERIMENTALE

- CONDENSATION DU DIMERE DE L'ACROLEINE AVEC LES DERIVES ORGANO-MAGNESIENS MIXTES.

La condensation est conduite de la façon habituelle, sauf pour l'hydrolyse. En effet, l'hydrolyse acide hydraterait la double liaison du cycle pyrannique. Nous avons eu recours à l'hydrolyse alcaline en présence de chlorure d'ammonium (200 g de chlorure d'ammonium pour 0,7 mole de dimère d'acroléine).

° - Condensation avec le bromure d'éthylmagnésium



éactifs - Dimére de l'acroléine : 78,5 g (0,7 mole)
Bromure d'éthyle : 90 g
Magnésium : 20 g
Ether anhydre :350 ml

On obtient à la distillation : 81 g de produit (Eb_{15}=84-8°) ; Rdt 81 %.

(Dihydro-2',3' pyrannyl-2')-1 propanol-1 $C_8H_{14}O_2$

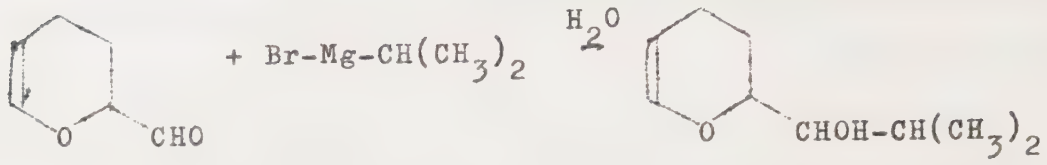
Liquide incolore, Eb_{12} = 82-85° ; n_D^{25} = 1,464 ; $^{25}_{4}$ = 1,013 ; R.M. Calc. 39,6 ; Tr. 38,7.

Analyse : $C_8H_{14}O_2$, Calc. % ; C 67,57 H 9,93
Tr. 67,64 9,89

ster dinitro-3,5 benzoïque - Cristaux blancs, F 73° (alcool).

Analyse : $C_{15}H_{16}O_7N_2$, Calc. % : N 8,33 ; Tr. 8,49

2° - Condensation avec le bromure d'isopropylmagnésium



Réactifs - Dimère de l'acroléine : 84 g (0,75 mole)
Bromure d'isopropyle : 140 g (1,14 mole)
Magnésium : 24 g
Ether anhydre : 500 ml

On obtient en première distillation entre 90 et 95° sous 14 mm, 97 g de produit ; Rendement 83 %.

(Dihydro-2',3' pyrannyl-2')-1 méthyl-2 propanol-1 C_9H_{16}

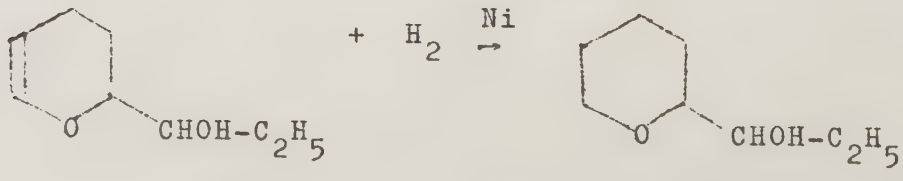
Liquide incolore ; Eb_{12} = 90-92° ; n_D^{25} = 1,468 ; d_4^{25} = 0,9942 ; R.M. Calc. 43,1 ; Tr. 43,5

Analyse : $C_9H_{16}O_2$, Calc. % : C 69,19 H 10,32
Tr. 69,16 10,26

II - HYDROGENATION CATALYTIQUE EN ALCOOL SATURE

L'alcool éthylénique est placé avec le nickel Raney et de l'alcool éthylique dans une fiole à hydrogéner. L'absorption d'hydrogène est rapide (11 l en 40 minutes); après filtration, élimination de l'alcool éthylique, l'alcool saturé est obtenu par distillation.

1°-(Tétrahydropyrannyl-2')-1 propanol-1 $C_8H_{16}O_2$



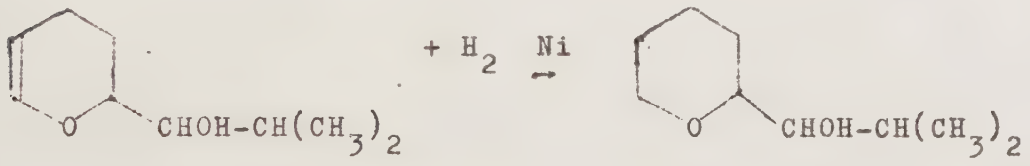
Réactifs - Alcool éthylénique : 71 g (0,5 mole)
Ni Raney : 7 g
Alcool éthylique : 150 ml

Hydrogène : volume théorique : 11,2 l
" " réel 11,4 l

On obtient par distillation 65 g de produit ; Rdt 90 %.
Liquide incolore ; Eb_{12} = 82° ; n_D^{26}=1,4520 ; d_4^{26}= 0,976 ;
R.M. Calc. 40,1 ; Tr. 39,9.
Analyse : $C_8H_{16}O_2$, Calc. % : C 66,63 H 11,18
Tr. 66,54 10,94.

Ester dinitro-3,5 benzoïque - Cristaux blancs, F 93° (alcool).
Analyse : $C_{15}H_{18}O_7N_2$, Calc. % : N 8,28 ; Tr. 8,43.

2°- (Tétrahydropyrannyl-2')-1 méthyl-2 propanol-1 $C_9H_{18}O_2$



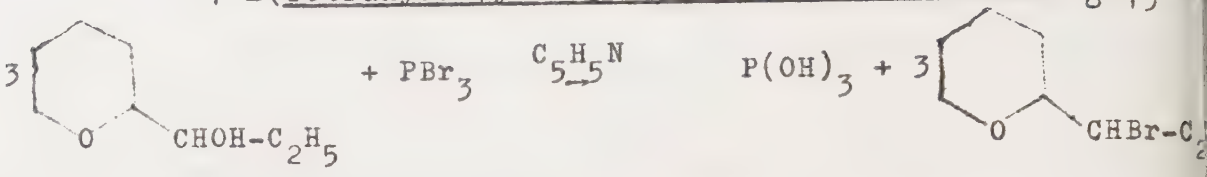
Réactifs - Alcool éthylénique : 78 g (0,5 mole)
Ni Raney : 7 g
Alcool : 150 ml
Hydrogène : Volume théorique : 11,2 l
Volume réel : 11,3 l

On obtient par distillation 70 g de produit ; Rdt 90 %.
Liquide incolore ; Eb_{12} = 87-89° ; n_D^{25} = 1,4525 ;
d_4^{25} = 0,956 ; R.M. Calc. 43,6 ; Tr. 44,0.
Analyse : $C_9H_{18}O_2$, Calc. % : C 68,31 H 11,47
Tr. 67,97 11,41

Ester dinitro-3,5 benzoïque - Cristaux blancs, F 95° (alcool)
Analyse : $C_{16}H_{20}O_7N_2$, Calc. % : N 7,95 ; Tr. 8,14

III - BROMURATION DES ALCOOLS

1°-(Tétrahydropyrannyl-2')-1 bromo-1 propane $C_8H_{15}OBr$



Dans un ballon de 500 ml avec agitation centrale, on place 100 ml de benzène, 10 g de pyridine et 60 g de tribromure de phosphore. On refroidit extérieurement et ajoute 96 g d'alcool de façon à ce que la température ne dépasse pas 0°. Après une nuit de contact la masse épaisse est traitée par l'eau, lavée avec une solution de bicarbonate de sodium jusqu'à pH = 7. Après décantation, dessiccatio sur chlorure de calcium, on obtient, après 3 distillations, 30 g de produit passant en palier ; Rdt 22 %.

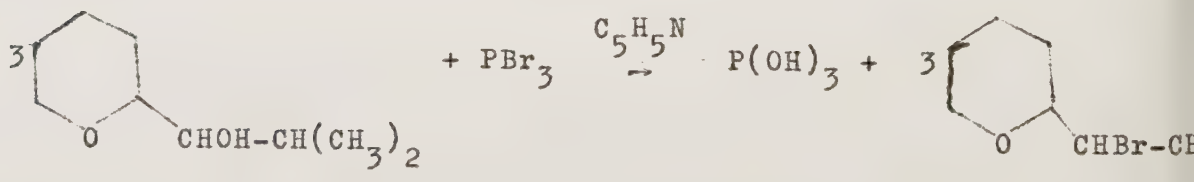
Il reste un résidu très important émettant des fumées blanches qui s'enflamment à l'air.

Liquide jaunissant à la lumière ; Eb_{13} = 114-115° ; n_D^{25} = 1,468 ; d_4^{25} = 1,196 ; R.M. Calc. 46,4 ; Tr. 47,9.

Analyse : $C_8H_{15}BrO$; Calc. % : Br 38,6 ; Tr. 39.

2°-(Tétrahydropyrannyl-2')-1 méthyl-2 bromo-1 propane

$C_9H_{17}OBr$



Réactifs - Alcool : 158 g
Tribromure de phosphore : 100 g
Benzène : 100 ml
Pyridine : 20 g

Deux fractions ont été recueillies à la distillation : de la première fraction (Eb_{14} jusqu'à 120°), nous avons isolé, après trois distillations, 35 g de bromure (Rdt 20 %).

Liquide jaunissant à la lumière ; Eb_{14} = 110-120° ; n_D^{25} = 1,490 ; d_4^{25} = 1,175 ; R.M. Calc. 51,0 ; Tr. 52,4.
Analyse : $C_9H_{17}BrO$; Calc. % ; Br 36,2 ; Tr. 36,3.

La deuxième fraction est constituée par des produits résultant de la décomposition des fractions lourdes de distillation. Nous avons identifié l'époxy-1,5 méthyl-7 octène-6.

Epoxy-1,5 méthyl-7 octène-6 $C_9H_{16}O$

Liquide incolore, d'odeur tenace ; Eb_{10} = 57° ; n_D^{25} = 1,451 ; d_4^{25} = 0,88 ; R.M. Calc. 42,73 ; Tr. 42,6.
Analyse : $C_9H_{16}O$, Calc. % : C 77,09 H 11,50
Tr. 76,71 11,65.

L'époxy-1,5 méthyl-7 octène-6 a déjà été obtenu par des voies différentes par CORBET (70) et FICCINI (5). FICCINI a également préparé les deux bromures précédents sans les décrire, par addition d'acide bromhydrique sur les dérivés éthyléniques correspondants.

IV - PASSAGE AUX ALCOOLS δ-ETHYLENIQUES

Par une technique expliquée au Chapitre III, nous avons fait réagir le sodium pulvérisé sur les bromures précédents :

° - Octène-5 ol-1

Réactifs - Bromure : 21 g
Sodium : 5 g
Ether anhydre : 100 ml

On obtient 8 g d'octène-5 ol-1 (Rdt 67 %).

Octène-5 ol-1 $C_8H_{16}O$

Liquide incolore, ddeur de concombre de mer ; Eb_{13} = 83-85° ; n_D^{25} = 1,447 ; d_4^{25} = 0,868 ; R.M. Calc. 40,10 ; Tr. 39,8.
Analyse : $C_8H_{16}O$, Calc. % : C 74,94 H 12,58
Tr. 75,26 12,71

L'octène-5 ol-1 a déjà été obtenu par FICCINI (5) et KUTA (87).

2° - Méthyl-7 octène-5 ol-1

A partir de 35 g de bromure, 8 g de sodium en poudre dans 100 ml d'éther, nous avons isolé 4 g de produit après trois distillations . $Eb_{12} = 95°$; $n_D^{25} = 1,451$; $d_4^{25} = 0,867$.

Ces constantes sont en accord avec celles de FICCINI (5).

CONCLUSION

Le dimère de l'acroléine peut être une matière première pour obtenir des alcools δ-éthyléniques. Toutefois, le passage des tétrahydropyrannyl-2 alcoylcarbinols aux bromures correspondants, se faisant avec un très mauvais rendement, la synthèse globale n'est pas avantageuse. La structure de l'alcool éthylénique obtenu est essentiellement de configuration trans.

CHAPITRE V

QUELQUES PROPRIETES DES ALCOOLS δ-ETHYLENIQUES

Nous avons étudié ici quelques réactions faisant inter-
enir la fonction alcool, la double liaison, ou les deux fonctions
la fois. Ce chapitre se subdivisera en trois parties :

- étude des dibromoalcools
- action de l'acide bromhydrique
- lactonisation de l'octène-7 oïque

- ETUDE DES ALCOOLS δ,ε -DIBROMES

L'action du brome sur un alcool δ-éthylénique conduit
l'alcool dibromé correspondant :

$$CH_2=CH-(CH_2)_3-CHOH-R \xrightarrow{Br_2} CH_2Br-CHBr-(CH_2)_3-CHOH-R$$

Parallèlement à l'étude faite au départ d'alcools δ-
hyléniques, par COLONGE et LAGIER (21), nous avons essayé une
bromhydratation cyclisante sous l'action de la quinoléine. Plusieurs
ssais effectués avec l'hexène-5 ol-1, l'heptène-6 ol-2 et le mé-
yl-3 heptène-6 ol-2, nous ont montré qu'il n'y avait pas ici de
clisation et nous avons récupéré les dibromo-alcools de départ.
ux-ci distillent de plus sans décomposition, alors que PAUL (23)
gnalait pour le dibromo-4,5 pentanol-1 une débromhydratation cy-
isante en bromométhyl-2 tétrahydrofuranne dès la distillation.
ci tendrait à montrer que le cycle tétrahydropyrannique est plus
fficile à former que le cycle tétrahydrofurannique.

Sous l'action de la potasse, les dibromo-alcools perdent
e molécule d'acide bromhydrique mais sans cyclisation et on arrive
nsi à des alcools δ-éthyléniques δ-bromés, non décrits à notre
nnaissance, suivant l'équation :

$CH_2Br-CHBr-(CH_2)_3-CHOH-R + KOH \rightarrow CH_2=CBr-(CH_2)_3-CHOH-R + BrK + H_2O$

C'est l'atome de brome porté par le carbone primaire qui est enlevé suivant les expériences de LESPIAU (89) dans ce domaine. De plus, dans le cas où R =-H, l'action du tribromure de phosphore conduit à un dérivé dont le point d'ébullition est pratiquement ide tique à celui du dibromo-1,5 hexane. Si on admet, ce qui est vérifi avec une chaîne de 5 carbones chez les alcools ϖ-éthyléniques, que les dibromures primaires-secondaires éthyléniques ont le même point d'ébullition que les mêmes dibromures saturés correspondants, on doit prendre comme formule :

$$CH_2=CBr-(CH_2)_3-CH_2OH$$

et non pas : $CHBr=CH-(CH_2)_3-CH_2OH$ qui, sous l'action du tribromure phosphore, donnerait un dibromure éthylénique-1,6 bouillant 18° plu bas que le dibromo-1,6 hexane.

Dibromo-1,5 hexane	Eb_{12} = 98°
Dibromo-1,6 hexane	Eb_{15} =116°

Les alcools δ-éthyléniques δ-bromés ne se cyclisent plus sous l'action de l'acide phosphorique. De même, les solutions alca- lines diluées sont sans effet. Par contre, avec la potasse alcooliq à 160°, on obtient normalement des alcynols.

PARTIE EXPERIMENTALE

Mode opératoire d'obtention d'alcools δ-éthyléniques δ-bromés

A 0,5 mole d'alcool δ-éthylénique dilué dans 250 ml d'éth anhydre, on ajoute, sous agitation 25 ml (0,5 mole) de brome et, goutte à goutte, de façon que la température réactionnelle ne dépas pas 0°. En fin d'addition, le milieu réactionnel est jaune-orangé. On laisse revenir à température ordinaire et ajoute alors par petit fractions 40 g de potasse à 85 % finement pulvérisée. Le mélange s'échauffe et il y a reflux d'éther. Après addition de potasse, on chauffe encore 2 heures à reflux. On filtre sur buchner, lave le précipité à l'éther. Les extraits éthérés sont lavés jusqu'à pH = 7

près départ de l'éther, les alcools δ-éthyléniques δ-bromés sont btenus par distillation avec un rendement variant entre 50 et 70 %. En fin de distillation, on retrouve du dibromoalcool non ransformé. Cette manipulation a été effectuée au départ d'hexène-5 l-1, d'heptène-6 ol-2 et de méthyl-3 heptène-6 ol-2 et nous avons tudié quelques dérivés des alcools ainsi obtenus.

RESULTATS.

° - A partir d'hexène-5 ol-1

$$CH_2Br\text{-}CHBr\text{-}(CH_2)_3\text{-}CH_2OH + KOH \rightarrow CH_2=CBr\text{-}(CH_2)_3\text{-}CH_2OH + KBr + H_2O$$

Bromo-5 hexène-5 ol-1 $C_6H_{11}OBr$

Liquide incolore ; $Eb_{18} = 115°$; $n_D^{25} = 1,402$; $^{25}_{4} = 1,350$; R.M. Calc. 38,7 ; Tr. 38,4.

Analyse : $C_6H_{11}BrO$, Calc. % : Br 44,6 ; Tr. 45,1.

ster dinitro-3,5 benzoïque - F = 41° (alcool).

Analyse : $C_{13}H_{13}O_6N_2Br$, Calc. % : N 7,50 ; Tr. 7,63

ster acétique - 22 g d'alcool chauffé avec 18 g d'anhydride acéti- ue, en présence de 1 g d'acétate de sodium ont donné 20 g d'ester Rdt 80 %).

Liquide odorant ; $Eb_{16} = 116°$; $n_D^{20} = 1,465$; $d_4^{20} = 1,290$; .M. Calc. 48,0 ; Tr. 47,5.

Analyse : $C_8H_{13}O_2Br$, Calc. % : C 43,43 H 5,80
Tr. 43,31 5,78.

Cet ester acétique absorbe lentement une molécule de rome.

$$H_2=CBr\text{-}(CH_2)_3\text{-}CH_2OCO\text{-}CH_3 + Br_2 \rightarrow CH_2Br\text{-}CBr_2\text{-}(CH_2)_3\text{-}CH_2\text{-}OCO\text{-}CH_3$$

étate de tribromo-5,5,6 hexanol-1 - Liquide distillant sans décom- osition, mais jaunissant rapidement à la lumière ; $Eb_{1,5} = 118°$; $^{20}_{} = 1,533$; $d_4^{20} = 1,855$; R.M. Calc. 64,1 ; Tr. 64,2.

Analyse : $C_8H_{13}O_2Br_3$, Calc. % : % Br 62,9 ; Tr. 62,2.

Dibromo-5,6 hexanol-1 $C_6H_{12}OBr_2$

Liquide légèrement jaune ; Eb_{14} = 150° ; n_D^{20} = 1,531 ; d_4^{20} = 1,701 ; R.M. Calc. 46,9 ; Tr. 47,3.

Analyse : $C_6H_{12}OBr_2$, Calc. % : Br 61,3 ; Tr. 61,0.

Ester acétique - Il a été obtenu indirectement par addition du bro sur l'acétate de l'hexène-5 ol-1.

$CH_2=CH-(CH_2)_3-CH_2OCO-CH_3 + Br_2 \rightarrow CH_2Br-CHBr-(CH_2)_3-CH_2-OCO-CH_3$

Liquide odorant ; Eb_3 = 120° ; n_D^{20} = 1,502 ; d_4^{20} = 1,567 R.M. Calc. 56,3 ; Tr. 56,6.

Analyse : $C_8H_{14}O_2Br_2$; Calc. % : Br 52,9 ; Tr. 52,3.

Dibromo-2,6 hexène-1 $C_6H_{10}Br_2$

$3\ CH_2=CBr-(CH_2)_3-CH_2OH + PBr_3 \rightarrow P(OH)_3 + 3\ CH_2=CBr-(CH_2)_3-CH_2Br$

36 g d'alcool, mélangés avec 2,6 g de pyridine, sont ajou au mélange de 22 g de tribromure de phosphore avec 4,5 g de pyridin maintenu à 0° environ. Après les traitements habituels, on isole 27 de produit (Rdt 56 %).

Liquide incolore ; Eb_{12} = 97-99° ; n_D^{20} = 1,517 ; d_4^{20} = 1, R.M. Calc. 45,0 ; Tr. 46,1.

Analyse : $C_6H_{10}Br_2$, Calc. % : Br 66,1 ; Tr. 65,8.

2° - A partir de l'heptène-6 ol-2

$CH_2Br-CHBr-(CH_2)_3-CHOH-CH_3 + KOH \rightarrow CH_2=CBr-(CH_2)_3-CHOH-CH_3+KBr+H_2O$

Bromo-6 heptène-6 ol-2 $C_7H_{13}OBr$

Liquide incolore ; Eb_{12} = 104° ; n_D^{20} = 1,489 ; d_4^{20} = 1,3 R.M. Calc. 43,3 ; Tr. 43,0.

Analyse : $C_7H_{13}OBr$, Calc. % : C 43,52 H 6,73

Tr. 43,21 6,64

ter dinitro-3,5 benzoïque- F = 60° (alcool).

Analyse : $C_{14}H_{15}O_6N_2Br$, Calc. % : N 7,22 ; Tr. 7,26.

ter acétique - Par chauffage à reflux de 48 g (0,4 mole) d'alcool ec 30 ml d'anhydride acétique, plus 1 g d'acétate de potassium, us avons obtenu 47 g d'ester (Rdt 80 %).

Liquide odorant, Eb_{20} = 119° ; n_D^{20} = 1,466 ; d_4^{20} = 1,243; M. Calc. 52,7 ; Tr. 52,3.

Analyse : $C_9H_{15}O_2Br$, Calc. % C 45,95 H 6,38

Tr. 45,97 6,42.

étate du tribromo-6,6,7 heptanol-2

L'ester précédent absorbe lentement une nouvelle molécule brome et l'on obtient l'acétate du tribromo-6,6,7 heptanol-2 :

$$_2=CBr-(CH_2)_3-CH(CH_3)-OCO-CH_3 + Br_2 \rightarrow CH_2Br-CBr_2-(CH_2)_3-CH(CH_3)-O-COCH_3$$

Liquide très visqueux, peu odorant ; Eb_3 = 136° ; ^{0} = 1,525 ; d_4^{20} = 1,743 ; R.M. Calc. 68,8 ; Tr. 69,4.

Analyse : $C_9H_{15}O_2Br_3$, Calc. % : Br 60,7 ; Tr. 60,4.

Dibromo-6,7 heptanol-2 $C_7H_{14}OBr_2$

Liquide légèrement jaune ; Eb_{14} = 150° ; n_D^{20} = 1,524 ; ^{0} = 1,627 ; R.M. Calc. 51,5 ; Tr. 51,6.

Analyse : $C_7H_{14}OBr_2$, Calc. % : Br 58,3 ; Tr. 59.

- A partir du méthyl-3 heptène-6 ol-2

$$CH_2Br-CHBr-(CH_2)_2-CH(CH_3)-CHOH-CH_3 + KOH \rightarrow CH_2=CBr-(CH_2)_2-CH(CH_3)-CHOH-CH_3 + KBr + H_2O$$

Méthyl-3 bromo-6 heptène-6 ol-2 $C_8H_{15}OBr$

Liquide incolore ; Eb_{21} = 124° ; n_D^{20} = 1,487 ; d_4^{20} =1,296; M. Calc. 47,9 ; Tr. 46,1.

Analyse : $C_8H_{15}OBr$, Calc. % : C 46,37 H 7,24
Tr. 46,03 7,20

Méthyl-3 dibromo-6,7 heptanol-2 $C_8H_{16}OBr_2$

Liquide jaunissant rapidement à la lumière ; Eb_{18} = 156-160° ; n_D^{25} = 1,525 ; d_4^{25} = 1,610, R.M. Calc. 56,1 ; Tr. 55,1.
Analyse : $C_8H_{16}OBr_2$, Calc. % : Br 57,1 ; Tr. 56,4

4° - Hexyne-4 et 5 ols-1

$$CH_2=CBr-(CH_2)_3-CH_2OH + KOH \rightarrow \begin{matrix} HC\equiv C-(CH_2)_3-CH_2OH \\ CH_3-C\equiv C-(CH_2)_2-CH_2OH \end{matrix} + KBr+H_2O$$

On place dans une petite bombe en acier, 30 g d'alcool bromé, 50 ml d'alcool éthylique et 17 g de potasse à 85 %. On chauf au bain d'huile à 160° pendant 12 h. L'alcool éthylique est chassé. On ajoute la quantité nécessaire d'eau pour dissoudre le précipité salin. Après décantation, et dessiccation sur sulfate de sodium, on obtient par distillation :

Eb_{17} = 81-86° : 8 g (Rdt 50 %)

Eb_{17} = 115° : 5 g (alcool de départ non transform

La rectification de la première fraction donne 5 g d'alc acétylénique qui doit être considérée comme un mélange d'hexyne-5 e d'hexyne-4 ols-1.

Cette fraction présente les constantes physiques suivante Eb_{17} = 79° ; n_D^{25} = 1,457 ; d_4^{25} = 0,909 ; R.M. Calc. 29,4 ; Tr. 29,1
Un dosage de la triple liaison HC≡C nous a indiqué qu'il y a 60 % d'alcyne vrai.

Littérature - Ces alcynols avaient déjà été préparés par d'autres voies par MONTAIGNE (90), CROMBIE (91) et ARMITAGE (92).

I - ADDITION D'ACIDE BROMHYDRIQUE SUR LES ALCOOLS δ-ETHYLENIQUES.

Les δ-dibromures aliphatiques sont habituellement préparés par action d'acide bromhydrique sur les diols correspondants ou, sous pression, sur les alcoyltétrahydropyrannes (93).

Nous avons pu atteindre commodément ces δ-dibromures aliphatiques par action d'acide bromhydrique sur les alcools δ-éthyléniques selon l'équation :

$$H_2C=CH-(CH_2)_3-CHOH-R + 2\ HBr \rightarrow CH_3-CHBr-(CH_2)_3-CHBr-R + H_2O$$

Nous avons envisagé cette réaction au départ d'hexène-5 ol-1 et d'heptène-6 ol-2.

Mode opératoire - L'acide bromhydrique est produit par action du brome sur de la tétraline ; il est dissous dans l'alcool éthylénique maintenu à 110° au moyen d'un bain de paraffine. Une fois l'absorption d'HBr terminée, on lave le milieu réactionnel avec de l'eau jusqu'à pH = 7, sèche sur chlorure de calcium et distille. La manipulation est conduite sous atmosphère d'azote.

Dibromo-1,5 hexane $C_6H_{12}Br_2$

Liquide incolore, Eb_{12} = 98° ; n_D^{20} = 1,505 ; d_4^{20} = 1,568 ; R.M. Calc. 45,4 ; Tr. 45,1 ; Rdt 67 %.

Ces constantes sont en parfait accord avec celles que donne HANSCHKE (93).

Dibromo-2,6 heptane $C_7H_{14}Br_2$

Liquide incolore ; Eb_{13} = 105° ; n_D^{20} = 1,499 ; d_4^{20} = 1,541 ; R.M. Calc. 50,0 ; Tr. 49,5 ; Rdt 69 %.

Ce corps a également été obtenu par d'autres voies par REED (94) et FARGHER (95).

III - PASSAGE AUX ACIDES ETHYLENIQUES SUPERIEURS - LACTONISATION DE L'OCTENE-7 OIQUE

PARTIE THEORIQUE

Parmi les acides éthyléniques à longue chaîne du type :

$$R\text{-}CH{=}CH\text{-}(CH_2)_n\text{-}COOH$$

avec n = 4 et 5, on connaît :

Heptène-6 oïque	R =-H	n = 4
Octène-7 oïque	R =-H	n = 5
Undécène-6 oïque	R =-C_4H_9	n = 4
Dodécène-7 oïque	R =-C_4H_9	n = 5
Tridécène-6 oïque	R =-C_6H_{13}	n = 4
Tridécène-7 oïque	R =-C_5H_{11}	n = 5
Tétradécène-7 oïque	R =-C_6H_{13}	n = 5

Ces acides ont été préparés par semihydrogénation sur Nickel Raney des acides acétyléniques correspondants (98).

Les alcools δ-éthyléniques pouvaient être une matière première intéressante pour atteindre des acides de ce type.

En effet, après transformation de l'alcool δ-éthylénique en son halogènure éthylénique correspondant, on arrive par synthès malonique à des acides éthyléniques.

$$CH_2{=}CH\text{-}(CH_2)_3\text{-}CHOH\text{-}R$$

$$CH_2{=}CH\text{-}(CH_2)_3\text{-}CHX\text{-}R$$

$$CH_2{=}CH\text{-}(CH_2)_3\text{-}CH(R)\text{-}CH_2\text{-}COOH$$

Nous avons étudié ces réactions dans le cas où R =-H c'est à dire qu'au départ d'hexène-5 ol-1, nous avons obtenu l'octène-7 oïque :

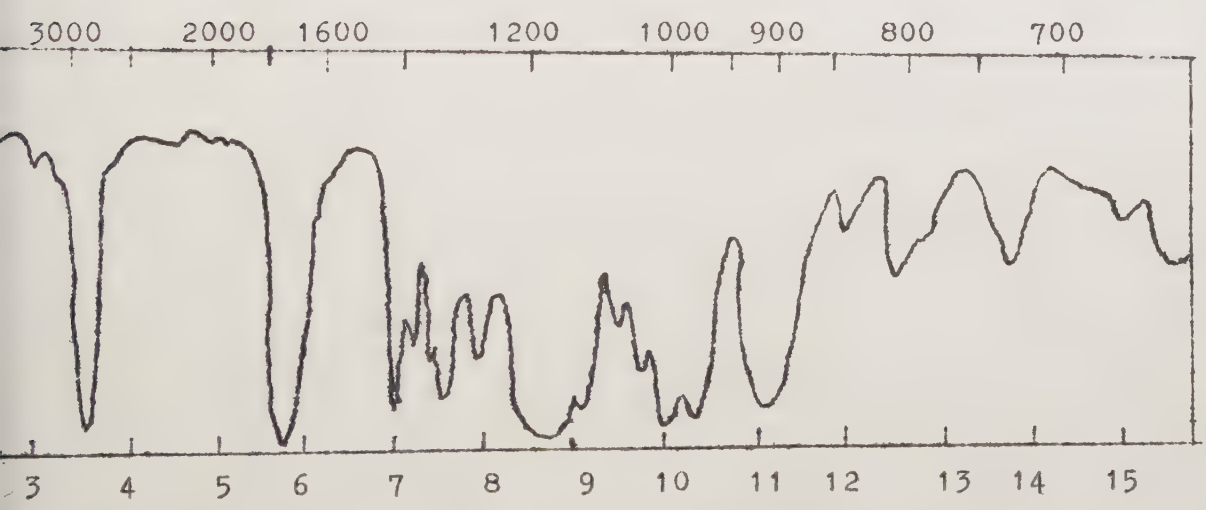
$$CH_2{=}CH\text{-}(CH_2)_5\text{-}COOH$$

On sait, d'autre part, depuis FITTIG (96) que les acides nyléniques s'isomérisent par chauffage en milieu acide en ϑ- ou δ- ctones quel que soit l'éloignement des deux fonctions, seule la tesse d'isomérisation dépendant de la distance interfonctionnelle

$$CH=CH-(CH_2)_n-COOH \rightarrow R-(CH_2)_{n-1}-\underset{\underset{O}{|}}{CH}-(CH_2)_2-C=O \qquad 0 < n < 14$$

Nous avons montré que, par chauffage à reflux avec de acide sulfurique à 50 %, l'octène-7 oïque conduisait à la ϑ-butyl ϑ- tyrolactone. Cette dernière a été identifiée par ses constantes ysiques, le point de fusion de dérivés cristallisés et par le ectre infra-rouge en bon accord avec celui que donne DELABY (99) dont nous rappellerons les principales bandes d'absorption :

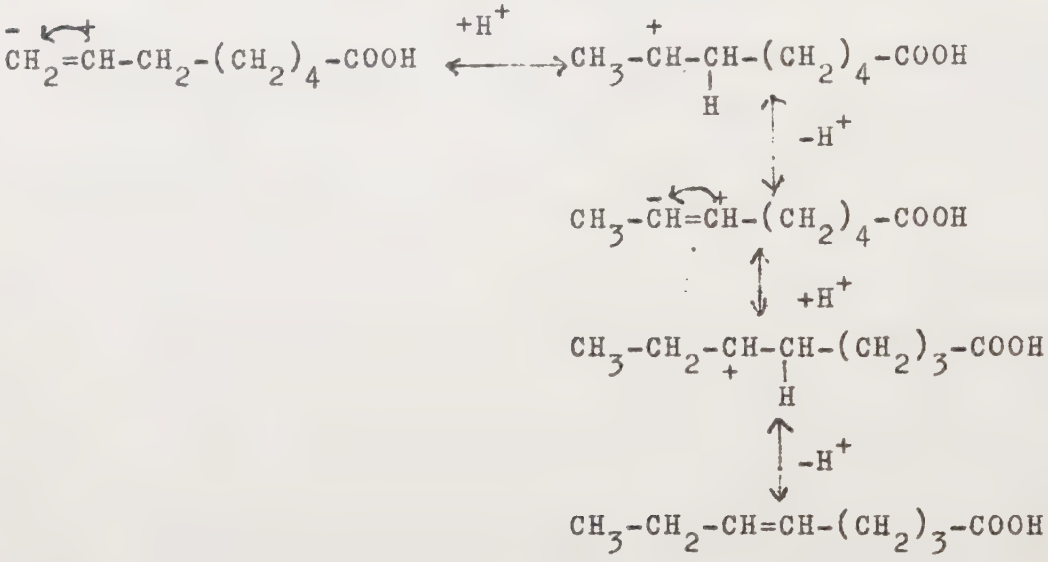
$\lambda\mu$: 13,7 - 12,4 - 11,9 - 10,9 - 10,1 - 9,9 - 9,3 - 8,5 - 7,9 7,4 - 7.



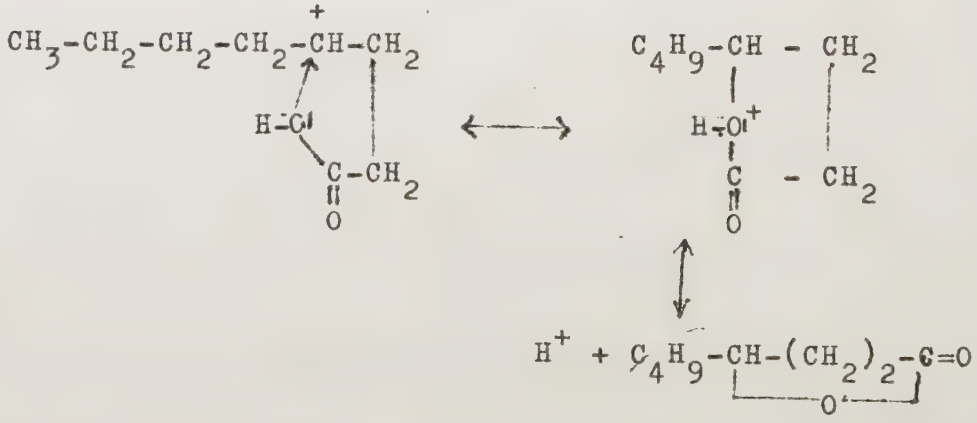
ϑ-butyl ϑ-butyrolactone

Mécanisme de la lactonisation

D'après les travaux d'EGLOFF (97), on admet qu'il y a déplacement de la double liaison jusqu'à un équilibre dans le système de migration et une position spatiale favorable à la fermeture de la chaîne avec le groupement carboxylique.

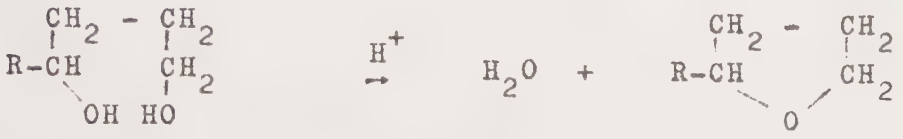


et ainsi de suite jusqu'au stade :



La réduction des lactones par l'aluminohydrure de lithium conduit aux diols correspondants (100) (101).

Enfin, on sait que les ω-glycols primaires-secondaires euvent se cyclodéshydrater en alcoyl-2 tétrahydrofurannes (102) :



Nous avons étudié ces réactions avec R =-H.

PARTIE EXPERIMENTALE

° - Bromo-6 hexène-1

$$3\ CH_2{=}CH{-}(CH_2)_4{-}OH + PBr_3 \rightarrow P(OH)_3 + 3\ CH_2{=}CH{-}(CH_2)_3{-}CH_2Br$$

Nous nous sommes inspirés d'une technique décrite par INSTEAD (103). Le mélange de 100 g d'alcool et de 22 g de pyridine st ajouté sous agitation à 108 g de tribromure de phosphore de açon à ce que la température réactionnelle ne dépasse pas 0°. L'ad- ition dure 3 heures. Après une nuit de repos, on hydrolyse sur lace pilée, décante, rassemble à l'éther ; après lavage de la frac- ion éthérée avec une solution à 10 % de bicarbonate de sodium usqu'à pH = 7 et départ de l'éther, on isole, par distillation, 5 g de bromure (Rdt 56 %).

Liquide incolore ; $Eb_{17} = 47°$; $n_D^{25} = 1,464$; $d_4^{25} = 1,209$; .M. Calc. 37,2 ; Tr. 37,2.

Ce corps a également été préparé à partir du biallyl ar KOSOLAPOFF (3).

Dans les queues de la distillation, nous avons isolé, vec un rendement de 15 %, un produit dont le pourcentage de brome t les constantes physiques sont voisines de celles du dibromo-1,5 exane.

2° - Octène-7 oïque

Dans un ballon tricol de 1 litre, on ajoute 11,5 g de sodium à 150 ml d'alcool absolu, puis 160 g (2 fois plus) de malonate d'éthyle et 82 g de bromo-6 hexène-1. Après 8 heures de chauffage à reflux, on chasse l'alcool, reprend à l'eau, décante, sèche sur chlorure de calcium. La distillation conduit à 84 g de produit (Rdt 70

Hexène-5 ylmalonate d'éthyle

Liquide, Eb_{12} = 138-140° ; n_D^{25} = 1,4363 ; d_4^{25} = 0,969 ; R.M. Calc. 65,07 ; Tr. 65,2.

81 g de diester sont chauffés à reflux pendant 5 heures avec 66 g de potasse à 85 % dans 500 ml d'alcool éthylique. Après élimination de l'alcool et acidification jusqu'à pH = 1, on obtient le diacide par extraction à l'éther. Par décarboxylation au bain d'huile à 180°, on arrive à 40 g d'octène-7 oïque (Rdt 85 %).

Octène-7 oïque

Liquide peu odorant ; Eb_{12} = 126° ; n_D^{25} = 1,441 ; d_4^{25} = 0, R.M. Calc. 40,3 ; Tr. 40,1.

Les constantes physiques sont en bon accord avec celles de GOLMOV (104).

Ester méthylique de l'octène-7 oïque

$$CH_2=CH-(CH_2)_5-COOH + CH_3OH \rightarrow CH_2=CH-(CH_2)_5-COOCH_3 + H_2O$$

14,5 g d'acide sont chauffés 8 heures avec 100 ml d'alcool méthylique en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Après neutralisation, filtration, élimination de l'alcool en excès, on obtient 13 g d'ester (Rdt 83 %).

Octène-7 oate de méthyle $C_9H_{16}O_2$

Liquide très odorant ; Eb_{15} = 84° ; n_D^{25} = 1,4285 ; d_4^{25} = 0,895 ; R.M. Calc. 44,9 ; Tr. 44,8.

Analyse : $C_9H_{16}O_2$, Calc. % : C 69,19 H 10,32

Tr. 69,29 10,27.

° - Lactonisation de l'octène-7 oïque

Nous nous sommes inspirés du mode opératoire que donne INSTEAD (105).

50 g d'acide, additionnés de 250 ml d'acide sulfurique 50 % en volume, sont chauffés à reflux pendant cinq minutes. Le liquide réactionnel devient rouge brun. On laisse refroidir et ajoute 00 ml d'eau et chauffe pendant 1 heure à reflux. Deux couches se éparent au refroidissement. La couche aqueuse est saturée de sulfate 'ammonium. On décante la couche organique qui est lavée avec une olution de bicarbonate de sodium. Après dessiccation sur chlorure de alcium, on recueille 38 g de lactone (Rdt 76 %).

γ-butyl γ-butyrolactone $C_8H_{14}O_2$

Liquide incolore, peu odorant, Eb_{15} = 122° ; n_D^{25} = 1,443 ; ^{25} = 0,976 ; R.M. Calc. 38,6 ; Tr. 38,8.

Analyse : $C_8H_{14}O_2$, Calc. % : C 67,57 H 9,93
Tr. 67,48 9,83.

énylhydrazinolactone - F = 106° (acétate d'éthyle)

ydrazinolactone - F = 75° (acétate d'éthyle)

ittérature - PAPA (106) indique 107 et 77°.

- Octanediol-1,4

$$2\ C_4H_9\text{-}\underset{\underset{O}{\text{---}}}{CH}\text{-}(CH_2)_2\text{-}\underset{\underset{O}{\text{---}}}{C}{=}O + AlH_4Li \rightarrow$$

$$2\ C_4H_9\text{-}CHOH\text{-}(CH_2)_2\text{-}CH_2OH + LiOH + Al(OH)_3$$

Dans un ballon de 1 litre, avec agitation centrale, on ace 9,6 g d'hydrure double dans 150 ml d'éther anhydre et ajoute, utte à goutte, le mélange de 200 ml d'éther et de 36 g de lactone. chauffe 1/2 heure à reflux. On hydrolyse très doucement par de acide sulfurique à 10 %. On filtre et extrait la phase aqueuse ec de l'éther. Les fractions éthérées sont séchées sur carbonate.

de potassium. Après départ de l'éther, on recueille 30 g de diol (Rdt 83 %).

Octanediol-1,4 $C_8H_{18}O_2$

Liquide très visqueux ; Eb_{10} = 139° ; n_D^{25} = 1,4515 ; d_4^{25} = 0,935 ; R.M. Calc. 42,2 ; Tr. 42,3.

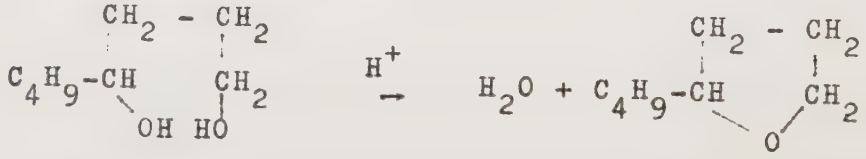
Analyse : $C_8H_{18}O_2$, Calc. % : C 65,71 H 12,41
Tr. 65,51 12,35

Ce corps est nouveau à notre connaissance, le diester acétique correspondant a été préparé par action de l'anhydride acétique sur le butyl-2 tétrahydrofuranne (107).

Diester dinitro-3,5 benzoïque - F = 115° (alcool).

Analyse : $C_{22}H_{22}O_{12}N_4$, Calc. % : N 10,04 ; Tr. 10,17

5° - Butyl-2 tétrahydrofuranne



Par distillation de 28 g de diol en présence de 25 % en poids d'acide orthophosphorique à 60°B, on obtient 15 g de produit (Rdt 60 %).

Butyl-2 tétrahydrofuranne $C_8H_{16}O$

Liquide odorant ; Eb_{760} = 158° ; Eb_{20} = 58° ; n_D^{25} = 1,4265 ; d_4^{25} = 0,850 ; R.M. Calc. 38,6 ; Tr. 39,0.

Analyse : $C_8H_{16}O$, Calc. % : C 74,94 H 12,58
Tr. 75,01 12,62.

Les constantes physiques trouvées sont en parfait accord avec celles de FERETTI (108) et RIOBE (37).

nclusion

Les alcools δ-éthyléniques, après addition d'une molécule brome, ne se cyclisent pas en bromométhylalcoyltétrahydropyrannes r traitement à la quinoléine. La potasse conduit à des alcools δ-hyléniques δ-bromés dont nous avons décrit de nombreux dérivés. acide bromhydrique permet d'atteindre avec de bons rendements des dibromures aliphatiques. Les halogénures éthyléniques dérivant des cools δ-éthyléniques donnent par synthèse malonique des acides hyléniques à longue chaîne. L'octène-7 oïque conduit à la δ-butyl butyrolactone.

CONCLUSIONS GENERALES

Cette étude des alcools δ-éthyléniques nous permet de réciser les points suivants :

1° - Nous avons montré que des alcools δ-éthyléniques rimaires-secondaires et tertiaires à double liaison terminale peuent être préparés à partir du pentène-4 ol-1 et de l'hexène-5 ol-2, ar condensation des bromures éthyléniques magnésiens correspondants vec le formaldéhyde, des aldéhydes et des cétones. Les spectres nfra-rouges de l'hexène-5 ol-1 et de l'heptène-6 ol-2 ont été dérits.

2° - Les alcools δ-éthyléniques primaires et secondaires 'isomérisent par distillation sur acide phosphorique à 60°B en olyalcoyltétrahydropyrannes. La formation de carbure diénique est rès faible, excepté dans le cas d'alcool secondaire présentant en du groupement hydroxyle un carbone tertiaire. Avec les alcools teriaires, la réaction est beaucoup moins nette, il se forme un mélange e dérivé pyrannique et de carbure éthylénique.

3° - L'acide hypochloreux s'additionne normalement sur le éthoxy-6 hexène-1 et les alcools δ-éthyléniques. Ces chlorhydrines e cyclodéshydratent en chlorométhylalcoyltétrahydropyrannes par istillation sur acide phosphorique à 85 %. Ces derniers réagissent ormalement avec le malonate d'éthyle, la potasse et les amines priaires ; par contre, avec le magnésium et le sodium, on revient à 'alcool δ-éthylénique initial.

4° - Le dimère de l'acroléine peut être une matière premièr pour obtenir des alcools δ-éthyléniques par l'intermédiaire des tétra hydropyrannylalcoylcarbinols dont les bromures correspondants sont coupés par le sodium. Dans cette synthèse, il se forme essentiellemen l'isomère trans.

5° - A partir d'alcools δ-éthyléniques, on arrive commodément à des alcools δ-éthyléniques δ-bromés dont nous avons décrit un grand nombre de dérivés, ainsi qu'à des δ-dibromures aliphatiques. Enfin, l'hexène-5 ol-1 conduit par synthèse malonique à l'octène-7 oïque dont nous avons étudié la lactonisation en ϖ-butyl-ϖ-butyrolactone.

En conclusion de ce travail, nous pouvons dire que les alcools δ-éthyléniques sont caractérisés par une faible interaction entre les deux fonctions.

COMPOSES NOUVEAUX

NOMS DES COMPOSES	FORMULES BRUTES
ALCOOLS δ-ETHYLENIQUES	
*Heptène-6 ol-2	$C_7H_{14}O$
Allophanate	$C_9H_{16}O_3N_2$
Dinitro-3,5 benzoate	$C_{14}H_{16}O_6N_2$
Acétate	$C_9H_{16}O_2$
Méthyl-2 hexène-5 ol-1	$C_7H_{14}O$
Allophanate	$C_9H_{16}O_3N_2$
Acétate	$C_9H_{16}O_2$
Méthyl-3 heptène-6 ol-2	$C_8H_{16}O$
Allophanate	$C_{10}H_{18}O_3N_2$
Diméthyl-2,3 heptène-6 ol-2	$C_9H_{18}O$
ALCOOLS δ-ETHYLENIQUES δ-BROMES	
Bromo-5 hexène-5 ol-1	$C_6H_{11}OBr$
Bromo-6 heptène-6 ol-2	$C_7H_{13}OBr$
Méthyl-3 brome-6 heptène-6 ol-2	$C_8H_{15}OBr$
DIENES	
Diméthyl-2,3 heptadiène-2,6	C_9H_{16}
Méthyl-2 heptadiène-2,6	C_8H_{14}
DERIVES POLYHALOGENES	
Dichloro-5,6 hexanol-1	$C_6H_{12}OCl_2$
Dichloro-6,7 heptanol-2	$C_7H_{14}OCl_2$
Dibromo-5,6 hexanol-1	$C_6H_{12}OBr_2$
Dibromo-6,7 heptanol-2	$C_7H_{14}OBr_2$
Dibromo-2,6 hexène-1	$C_6H_{10}Br_2$

* Composé déjà décrit

Eb/mm	F	d_4^t	n_D^t	Pages
61°/12		0,847/21	1,437/21	13
	147°			13
	47°			13
76°/20		0,883/25	1,421/25	13
68°/12		0,843/20	1,438/20	15
	136°			15
76°/20		0,875/25	1,425/25	15
79°/24		0,850/25	1,439/25	15
	108°			16
79°/18		0,842/25	1,441/25	16
115°/18		1,350/25	1,491/25	75
104°/11		1,302/20	1,489/20	76
124°/21		1,296/20	1,487/20	76
121°/760		0,708/20	1,432/20	17
116°/760		0,710/20	1,431/20	27
126°/17		1,189/20	1,484/20	43
133°/17		1,142/25	1,475/25	44
150°/14		1,701/20	1,531/20	76
150°/14		1,627/20	1,524/20	77
98°/12		1,625/20	1,517/20	76

NOMS DES COMPOSES	FORMULES BRUTES
COMPOSES TETRAHYDROPYRANNIQUES	
Diméthyl-2,5 tétrahydropyranne	$C_7H_{14}O$
Triméthyl-2,3,6 tétrahydropyranne	$C_8H_{16}O$
Chlorométhyl-2 méthyl-6 tétrahydropyranne	$C_7H_{13}OCl$
N-phénylaminométhyl-2 tétrahydropyranne	$C_{12}H_{17}ON$
Di(α-tétrahydropyrannyl)-1,2 éthane	$C_{12}H_{22}O_2$
Méthylène-2 tétrahydropyranne	$C_6H_{10}O$
(Tétrahydropyrannyl-2')-1 propanol-1	$C_8H_{16}O_2$
Dinitro-3,5 benzoate	$C_{15}H_{18}O_7N_2$
(Tétrahydropyrannyl-2')-1 méthyl-2 propanol-1	$C_9H_{18}O_2$
Dinitro-3,5 benzoate	$C_{16}H_{20}O_7N_2$
COMPOSES DIHYDROPYRANNIQUES	
(Dihydro-2',3' pyrannyl-2')-1 propanol-1	$C_8H_{14}O_2$
Dinitro-3,5 benzoate	$C_{15}H_{16}O_7N_2$
(Dihydro-2',3' pyrannyl-2')-1 méthyl-2 propanol-1	$C_9H_{16}O_2$
DIVERS	
Méthoxy-6 hexène-1	$C_7H_{14}O$
Chloro-1 méthoxy-6 hexanol-2	$C_7H_{15}O_2Cl$
Dinitro-3,5 benzoate	$C_{14}H_{17}O_7N_2Cl$
Epoxy-1,2 méthoxy-6 hexane	$C_7H_{14}O_2$
Octène-7 oate de méthyle	$C_9H_{16}O_2$
Chloro-1 hexanediol-2,6	$C_6H_{13}O_2Cl$
Di-paranitrobenzoate	$C_{20}H_{19}O_8N_2Cl$
Chloro-1 heptanediol-2,6	$C_7H_{15}O_2Cl$
Octanediol-1,4	$C_8H_{18}O_2$
Diester dinitro-3,5 benzoïque	$C_{22}H_{22}O_{12}N_4$

Eb/mm	F	d_4^t	n_D^t	Pages
116°/760		0,841/20	1,420/20	24
128°/760		0,838/20	1,425/20	25
63°/15		1,030/25	1,453/25	45
	62°			53
132°/12		0,971/25	1,468/25	56
111°/760		0,904/25	1,448/25	57
82°/11		0,976/26	1,452/26	67
	93°			67
88°/12		0,956/25	1,453/25	67
	95°			67
83°/12		1,013/25	1,464/25	65
	73°			65
91°/12		0,994/25	1,468/25	66
128°/760		0,792/20	1,412/20	38
116°/13		1,074/20	1,458/20	39
	51°			39
65°/12		0,928/20	1,425/20	40
84°/15		0,895/25	1,429/25	84
153°/10		1,169/25	1,480/25	43
	93°			44
159°/17			1,477/25	44
139°/10		0,935/25	1,452/25	86
	115°			86

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1 - O. RIOBE et H. COTTIN, C.R.Acad.Sci., 1955,240,1783.

2 - L. CROMBIE, J. GOLD, J.chem.Soc., 1956,142.

3 - V.P. GOL'MOV, Zhur.Obschei.Khim., 1952,22,2132.
(C.A., 1954,1240c)

4 - M. REYMERMIER, Thèse Université LYON, 1955.

5 - Mlle J. FICCINI, Bull.Soc.chim., 1956,119.

6 - C. CRISAN, Thèse Paris 1955.

7 - A. FREY, A. ESCHENMOSER, Helv.chim.Acta, 1952, 35, 1660.
(C.A., 1953, 7448)

8 - HELFERICH, MALKOMES, Ber., 1922,55B,706.

9 - J. DOEUVRE, Bull.Soc.chim., 1929,45,351.

10 - R. FERRIER, C.R.Acad.Sci., 1945,220,460.

11 - M.F. ANSELL, M.E. SELLECK, J.chem.Soc., 1956,1238.

12 - J.H. ELLIOTT, R.P. LINSTEAD, J.chem.Soc., 1938,660.

13 - C. HIBITT, R.P. LINSTEAD, J.chem.Soc., 1936,470.

14 - WIBAUT, Van PELT, Rec.Trav.chim.Pays-Bas, 1941,60,55.

15 - L.A. BROOK, H.R. SNYDER, Org.Synth., 1945,25,84.

16 - R. ROBINSON, L.H. SMITH, J.chem.Soc., 1936,195.

17 - M.S. KHARASCH, C.F. FUCHS, J.org.chem., 1944,9,359.

18 - R. PAUL, H. NORMANT, Bull.Soc.chim., 1943,484.

19 - W.R. KIRNER, J.amer.chem.Soc., 1930,52,3251.

20 - R.P. LINSTEAD, GAUBERT, RYLON, J.chem.Soc., 1937,1972.

21 - A. LAGIER, Thèse Lyon 1948.

22 - F.B. LAFORGUE, N. CREEN, W. GERSDORFF, J.amer.chem.Soc., 1948,70,3709.

23 - R. PAUL, Ann.Chim., 1932,18,376.

24 - P. GAUBERT, R.P. LINSTEAD, J.chem.Soc., 1937,1971.

25 - E. Van HEYNINGEN, J.amer.chem.Soc., 1954,76,2241.

26 - R. LUKES, F. SORM, Collect.Czechoslov.chem.Communs, 1947,12,356 C.A. 1948,7780.

27 - NEWMAN et WOTIZ, J.amer.chem.Soc., 1949,71,1294.

28 - H.B. WOOD, E.C. HORNING, J.amer.chem.Soc., 1953,75,5511.

29 - A. BEHAL, Bull.Soc.chim., 1919,25,473.

30 - O. WALLACH, Ann.chem., 1893,275,171.

31 - H. RUPE, H. SCHLOCHOFF, Ber., 1905,38,1499.

32 - J. DOEUVRE, Bull.Soc.chim., 1929,43,356.

33 - J. PIERRON, Thèse Nancy, 1929.

34 - R. PAUL, H. NORMANT, Bull.Soc.chim., 1944,11,365.

35 - J. VARAGNAT, Thèse Lyon 1960.

36 - R. ANLIKER, A.S. LINDSEY, J.amer.chem.Soc., 1957,79,220.

37 - O. RIOBE, Ann.chim., 1949,593.

38 - R. PAUL, C.R.Acad.Sci., 1938,206,1028.

39 - E. HANSCHKE, Chem.Ber., 1955,88,1043.

40 - M. DELEPINE, C.R.Acad.Sci., 1942,215,312.

41 - R.G. FARGHER, W.H. PERKINS, J.chem.Soc., 1914,105,1353.

42 - M. BADOCHE, Ann.chim., 1944,19,405.

43 - PERKINS et PICKLES, J.chem.Soc., 1905,87,657.

44 - A. BUELENS, Rec.Trav.chim. Pays-Bas, 1909,28,118.

45 - R.PAUL, Bull.Soc.chim., 1935,311.

46 - R. PAUL, Bull.Soc.chim., 1934,1397.

47 - M. DELEPINE, Ann.Chim., 1910,20,389.

48 - M. DELEPINE, C.R.Acad.Sci., 1942,215,309.

49 - M. DELEPINE, Ann.Chim., 1910,20,389.

50 - J. JACQUES, Ann.Chim., 1945,20,363.

51 - HENRY, Ber., 1872,5,449.

52 - PARISELLE, Ann.Chim., 1911,24,333.

53 - R. PAUL, Ann.Chim., 1911,18,364.

54 - J. COLONGE, CUMET, Bull.Soc.chim., 1947,14,839.

55 - SABETAY, C.R.Acad.Sci., 1936,203,1164.

56 - LIPP, Ber., 1885,18,3282.

57 - FROEBE, HACHSTATTER,Monatsh.Chem., 1902,23,1090.

58 - O. WALLACH, Liebig's Ann., 1893,275,145.

59 - FRANKE, KOHN, Monatsh. Chem., 1907,28,997.

60 - J. DOEUVRE, Bull.Soc.chim., 1929,45,311.

61 - R.R. WHETSTONE, SEAVER, A. BALLARD, U.S. 2.768.213 , 1956 C.A., 1957,3657f.

62 - H. SCHULZ et H. WAGNER, Angew.chem., 1950,62,105.

63 - Société des Usines Chimiques RHONE-POULENC, Brit.,1953,606.564.

64 - J.H. HELBERGER, S. ULUBAY, H. CIVELEKOGLU, Ann., 1949,561,215.

65 - C.W. SMITH, D.G. NORTON, S.A. BALLARD, J.amer.chem.Soc., 1951,73,5267.

66 - L. CROMBIE, J. GOLD, S.H. HARPER, B.J. STOKES, J.chem.Soc., 1956,136.

67 - R.H. HALL, J.chem.Soc., 1953,1398.

68 - W. REPPE, KROPPER, PISTOR, Ann., 1953,582,87.

69 - J.D. WILSON (Du Pont de Nemours) U.S. 1950, 2.524.504.

70 - P. CORBET, Thèse Lyon 1959.

71 - G. CLERC, Thèse Lyon 1954.

72 - M. SERVIGNE, E. SZARVASI, Bull.Soc.chim., 1956,1254.

73 - E. SZARVASI, L. NEUVY, Bull.Soc.chim., 1959,1393.

74 - Ch. GLACET, Bull.Soc.chim., 1954,575.

75 - HAMONET, Ann.chim., 1918, 10, 24.

76 - R. PAUL, Bull.Soc.chim., 1945,12,827.

77 - R. ROBINSON, L.H. SMITH, J.chem.Soc., 1936,196.

78 - R. PAUL, Bull.Soc.chim., 1933,53,417.

79 - S.M. SHERLIN, A. Ya BERLIN, F. RABINOVITCH, J.Gen.Chem. URSS, 1938,8,7. ; C.A., 1938,5398[2].

80 - K. ALDER, E. RUDEN, Ber., 1941,74B,905; C.A., 1941,6955.

81 - O. RIOBE, Thèse Paris 1948.

82 - RAO et DAUBERT, J.amer.chem·Soc., 1948,70,1102.

83 - L. CROMBIE, J. HARPER, J.chem.Soc., 1950,873.

84 - SHEPPARD et SIMPSON, Quart.Rev.London, 1952,6,17.

85 - L. CROMBIE, HARPER, J.chem.Soc., 1950,1707

86 - P. ARNAUD, Thèse Grenoble 1956

87 - MINORU KITA, J.org.chem., 1957,22,436.

88 - M. JULIA, Mécanismes électroniques en Chimie organique,1961,58.

89 - LESPIAU, Ann.chim., 1912,27,150.

90 - J.C. MONTAIGNE, Ann.chim., 1954,9,310.

91 - L. CROMBIE, J. HARPER, J.chem.Soc., 1956,135.

92 - J.B. ARMITAGE, E.R. JONES, C. WHITING, J.chem.Soc., 1952,1993.

93 - E. HANSCHKE, Ber., 1955,88,1043.

94 - T.L. JACOBS, R. READ, E. PACOVSKA, J.amer.chem.Soc., 1951, 73,4505.

95 - R.G. FARGHER, W.H. PERKINS, J.chem.Soc., 1914,105,1360.

96 - FITTIG, Ber., 1883,16,373.

97 - EGLOFF, HULLA, KOMMAREWSKY, "Isomerisation of Pure Hydrocarbon" 1942, chap.2.

98 - W.R. TAYLOR, F.M. STRONG, J.amer.chem.Soc., 1950,72,4263.

99 - R. DELABY, J. LECOMTE, Bull.Soc.chim., 1937,1007.

100 - R.F. NYSTRON, W.G. BROWN, J.amer.chem.Soc., 1948,70,3738.

101 - J.C. SAUER, J.amer.chem.Soc., 1947,69, 2445.

102 - A. PERNOT, A. WILLENART, Bull.Soc.chim., 1953,321.

103 - R.P. LINSTEAD,H.N. RYDON, J.chem.Soc., 1934,1998.

104 - V.P. GOL'MOV, Zhur obshch.Khim., 1953,23,1162.

105 - R.P. LINSTEAD, J.chem.Soc., 1932,122.

106 - D. PAPA, H. GINSBERG, J.org.chem., 1949,14,726.

107 - A. HINZ, G. MEYER, C.A. 1947,6559g.

108 - O.A. FERETTI, Gazz.chim.Ital., 1955,288; C.A. 1956,10702.

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I - PREPARATION D'ALCOOLS δ-ETHYLENIQUES A DOUBLE LIAISON TERMINALE	3
Bibliographie	5
Partie théorique	7
Partie expérimentale	9
Spectres infrarouges de l'hexène-5 ol-1 et de l'heptène-6 ol-2	18
CHAPITRE II - ISOMERISATION DES ALCOOLS δ-ETHYLENIQUES EN POLYALCOYLTETRAHYDROPYRANNES	21
Partie théorique	21
Partie expérimentale	23
Spectres infrarouges du méthyl-2 tétrahydropyranne et du diméthyl-2,6 tétrahydropyranne	32-33
CHAPITRE III - PASSAGE DES ALCOOLS δ-ETHYLENIQUES AUX CHLOROMETHYL-2 ALCOYLTETRAHYDROPYRANNES	35
Fixation d'acide hypochloreux sur une double liaison du type vinylique	37
Fixation d'acide hypochloreux sur les alcools δ-éthyléniques	40
Obtention des chloréthyl-2 alcoyl-6 tétrahydropyrannes	45
Spectres infrarouges des chloréthyl-2 tétrahydropyrannes	50
Propriétés des halogénométhyl-2 alcoyl-tétrahydropyrannes.	51

Page

CHAPITRE IV - OBTENTION D'ALCOOLS δ-ETHYLENIQUES A PARTIR DU DIMERE DE L'ACROLEINE 59

Partie théorique 60
Spectre de l'octène-5 ol-1 64
Partie expérimentale 65

CHAPITRE V - QUELQUES PROPRIETES DES ALCOOLS δ-ETHYLENIQUES 71

Etude des alcools δ ε -dibromés 73
Addition d'acide bromhydrique sur les alcools δ-éthyléniques 79
Passage des alcools δ-éthyléniques aux acides éthyléniques supérieurs 80
Spectre de la ϑ-butyl ϑ-butyrolactone 81

CONCLUSIONS GENERALES 89

LISTE DES COMPOSES NOUVEAUX 92

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE 97

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

"SUR QUELQUES APPLICATIONS DE LA REACTION DE FAWORSKY"

Vu :
Les Membres du Jury

J. COLONGE
J. CHOPIN
J. DREUX

Vu et approuvé :
Le Doyen de la Faculté des Sciences

H. GAUTHIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 8 Septembre 1961

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université :

P. LOUIS